# Statistische Physik in Beispielen

SCHILLING

Mathematische Statistik

$$P(A) = \lim_{n \to \infty} \frac{k_n(A)}{n}$$

$$\sigma = \sqrt{\int (x - \mu)^2 f(x) \, \mathrm{d}x}$$

$$\mu = \int x f(x) \, \mathrm{d}x$$

$$\bar{x} - \frac{s t_\alpha}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{s t_\alpha}{\sqrt{n}}$$

$$\frac{|r|}{\sqrt{1 - r^2}} \sqrt{n - 2} > t_\alpha$$

Chemische Prozesse

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K_c$$

$$q = \frac{pw}{1 - pw}$$

$$p\mathrm{H} = -\lg n_{\mathrm{H}^+}$$

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} \sim \mathrm{e}^{-\frac{E_a}{kT}}$$

$$\sum_i \nu_i \mu_{ci} = 0$$

Ideale und reale Gase

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\mathrm{rev}}$$

$$S = k \ln W$$

$$U = F + TS$$

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

$$PV = nRT$$

Quantenvorgänge

$$h\nu + \frac{p_z^2}{2\mu} \geqq W_a$$

$$\Delta q \, \Delta p \geqq h$$

VEB FACHBUCHVERLAG LEIPZIG

Schilling · Statistische Physik in Beispielen

# Statistische Physik in Beispielen

Verfaßt von Prof. Dr. rer. nat. habil. Heinz Schilling,

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin

---

Mit 143 durchgerechneten Beispielen und 301 Aufgaben mit Lösungen



VEB FACHBUCHVERLAG LEIPZIG

1. Auflage
Lizenznummer 114-210/4/72 • Deutsche Demokratische Republik
ES 18 B 1
Verlagslektor: Dipl.-Phys. Klaus Vogelsang
Gestaltung: Gottfried Leonhardt, Leipzig
Satz und Druck: VEB Druckhaus „Maxim Gorki“, 74 Altenburg
Redaktionsschluß: 15. 8. 1972
Bestellnummer 545 895 5

# Vorwort

Das vorliegende Werk entstand nach Vorlesungen über Statistische Physik für Physiker, Chemiker, Verfahrenstechniker und Lehrerstudenten. Nach dem Vorbild der „Physik in Beispielen“ von HAJKO gliedert sich jeder der 22 Abschnitte in eine kurzgehaltene Einführung, die Lösung ausgewählter Probleme und eine große Anzahl von Aufgaben mit Angabe der numerischen Lösung.
Gegenüber dem Lehrbuch von HAJKO wurde der Lehrtext erweitert, der sowohl der Einführung als auch der Zusammenfassung dient. Zum besseren Verständnis wurden in die Einführungen einige prägnante Beispiele eingearbeitet. Die aufgestellten Formeln und Lehrsätze sind durch Ausführungen über ihre theoretischen Grundlagen miteinander verknüpft.
Der überwiegende Teil des Buches befaßt sich mit der Lösung systematisch ausgewählter Probleme. Sie sollen sowohl dem Verständnis der theoretischen Zusammenhänge dienen als auch den Leser befähigen, physikalische Gesetze in der Praxis anzuwenden. Aus diesem Grund wird jede Lösung mit einer kurzen Darlegung der Theorie eingeleitet, gleichzeitig jedoch das Problem bis zur Durchrechnung eines numerischen Beispiels behandelt. Schwierigere Probleme, deren Lösung für die einführende Behandlung nicht unbedingt erforderlich ist, sind durch * gekennzeichnet.
Die Aufgaben können in der Regel nach Lösungsverfahren bearbeitet werden, die im gleichen Abschnitt bei der Behandlung der Probleme abgeleitet wurden. Als Lösung der Aufgaben werden daher im allgemeinen nur numerische Ergebnisse mitgeteilt.
Für die Unterstützung bei der Auswahl der Beispiele und Probleme danke ich besonders Herrn Prof. Dr. KATTANEK. Herr Prof. Dr. habil. SCHULTZ-PISZACHICH beriet mich bei der mathematischen Behandlung des Stoffes. Für einige Hinweise möchte ich auch Herrn Prof. Dr. habil. VOJTA danken. Mein besonderer Dank gebührt dem Verlag, der wesentlich zum Gelingen des Werkes beitrug.

Der Verfasser

# Inhaltsverzeichnis

# 1. Elemente der Wahrscheinlichkeitsrechnung und der mathematischen Statistik

## 1.1. Elemente der Wahrscheinlichkeitsrechnung — Newtonsche Formel — Fehler erster und zweiter Art

### E Einführung

Die mathematische Statistik untersucht Massenerscheinungen. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß die mehrfache Wiederholung eines Versuches unter gleichbleibenden Bedingungen unterschiedliche Ereignisse zur Folge haben kann. Als **Versuch** definiert man in der Wahrscheinlichkeitsrechnung allgemein die Realisierung exakt festgelegter Vorschriften und Bedingungen, die prinzipiell beliebig oft reproduzierbar sind. Das Ergebnis eines Versuches wird als **Ereignis** bezeichnet.
Beispiele für Versuche sind: Analyse einer Substanz auf Wirkstoffe, Prüfmessen eines Produktes auf Herstellungsfehler, Untersuchung auf Kristallisationskeime, Beobachtung auf radioaktiven Zerfall, Feststellung über die Passierbarkeit einer Verkehrsverbindung.
Trifft das Ereignis $A$ in $n$ gleichartigen Versuchen mit der Häufigkeit $k_n(A)$ ein, so bezeichnet

$$h(A) = \frac{k_n(A)}{n} \tag{1}$$

die **relative Häufigkeit** des Ereignisses $A$ in der Versuchsreihe. Im allgemeinen schwankt die Größe $h(A)$ für die einzelnen Versuchsreihen. Strebt der Ausdruck (1) für $n \to \infty$ gegen einen Grenzwert

$$\boxed{P(A) = \lim_{n\to\infty} \frac{k_n(A)}{n}}, \tag{2}$$

so wird dieser als **Wahrscheinlichkeit des Ereignisses** $A$ bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis $A$ läßt sich somit stets bis auf eine vorgegebene, beliebig kleine, vom Wert Null verschiedene Ungenauigkeit durch eine hinreichend große,

endliche Zahl von Versuchen annähern (Gesetz der großen Zahlen — Satz von BERNOULLI).
Auf Grund der klassischen Wahrscheinlichkeitsdefinition (2) folgt

$$0 \leqq P(A) \leqq 1. \tag{3}$$

Für das **unmögliche Ereignis** ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $P = 0$; das mit **Sicherheit** eintreffende Ereignis besitzt die Wahrscheinlichkeit $P = 1$. Die Umkehrung dieser Schlußfolgerung ist im allgemeinen nicht richtig. Aus $P = 0$ ist lediglich zu schließen, daß das betrachtete Ereignis außerordentlich unwahrscheinlich, jedoch nicht absolut unmöglich ist. In gleicher Weise folgt aus $P = 1$ im allgemeinen eine sehr große Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen des in Frage stehenden Ereignisses, nicht jedoch die absolute Gewißheit.

**Beispiel 1**

Die Wahrscheinlichkeit, in Meerwasser einen Salzgehalt von genau 4,000...% festzustellen, hat exakt den Wert Null, da der Bereich der gefragten Meßwerte auf einen Punkt zusammengeschrumpft ist. Dagegen ist es prinzipiell nicht ausgeschlossen, in einer Probe genau diese Menge vorzufinden.

Zwei Ereignisse $A$ und $B$ werden als **unvereinbar** bezeichnet, wenn sie bei Ausführung eines Versuches nicht gleichzeitig eintreten können. Als **Vereinigung** zweier Ereignisse

$$C = A \cup B \tag{4}$$

wird das Auftreten eines der beiden Ereignisse $A$ oder $B$ bezeichnet. $\cup$ bedeutet soviel wie **„entweder — oder“**. Für zwei unvereinbare Ereignisse $A$ und $B$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß eines der beiden Ereignisse $A$ oder $B$ eintrifft, durch den

Additionssatz der Wahrscheinlichkeiten

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) \tag{5}$$

gegeben.

**Beispiel 2**

Betrachtet wird die Analysenreihe über einen Gärungsprozeß. Die Wahrscheinlichkeit, eine Probe mit einem niedrigen Alkoholgehalt unter 10% anzutreffen, sei gleich 0,3; die Wahrscheinlichkeit eines mittleren Gehaltes zwischen 10% und 40% betrage 0,5. Es wird vorausgesetzt, die Intervallgrenze bei 10% sei nur einem der beiden Intervalle zugeordnet. Dann beträgt die Wahrscheinlichkeit, in einer Probe bis zu 40% Alkohol vorzufinden, 0,8.

Für die folgenden Betrachtungen wird festgelegt, daß die linke bzw. die untere Grenze eines Intervalles stets diesem Intervall zuzurechnen ist, während die rechte

bzw. die obere Grenze dem Intervall nicht angehören soll. Im betrachteten Beispiel 2 wäre eine Probe mit genau 10% als mittlerer Alkoholgehalt zu klassifizieren.
Das zu einem Ereignis $A$ entgegengesetzte bzw. **komplementäre Ereignis**, das dann eintritt, wenn $A$ nicht eintritt, wird mit $\bar{A}$ bezeichnet. $U$ gibt das sichere, $V$ das unmögliche Ereignis an. Zwischen einem Ereignis $A$ und seinem entgegengesetzten Ereignis $\bar{A}$ besteht die Beziehung

$$A \cup \bar{A} = U. \tag{6}$$

Hieraus folgt

$$P(A \cup \bar{A}) = P(U) = 1 \tag{7}$$

und daraus auf Grund des Additionssatzes (5)

$$P(\bar{A}) = 1 - P(A). \tag{8}$$

Als **Durchschnitt** zweier Ereignisse

$$C = A \cap B \tag{9}$$

wird das gleichzeitige bzw. aufeinanderfolgende Eintreffen der beiden Ereignisse $A$ und $B$ bezeichnet. $\cap$ hat die Bedeutung **„sowohl — als auch"**.
Zwei Ereignisse sind **unabhängig** voneinander, wenn das Eintreffen des einen Ereignisses die Wahrscheinlichkeit des anderen nicht beeinflußt. Für zwei unabhängige Ereignisse gilt der

Multiplikationssatz der Wahrscheinlichkeiten

$$P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B). \tag{10}$$

**Beispiel 3**

Es werden für einen Gebirgsort Schneehöhe und Bewölkung zum Jahreswechsel betrachtet. Aus langjährigen Beobachtungen ergebe sich in 90% aller Fälle eine Schneehöhe von mehr als 60 cm, in 70% aller Fälle wolkenfreier Himmel. Zwischen dem Eintreffen der beiden Ereignisse bestehe im Ergebnis sämtlicher Beobachtungen kein Zusammenhang. In 63% aller Fälle werden daher beide Ereignisse gleichzeitig eintreten.

**Beispiel 4**

In der Analysenreihe des Beispieles 2 wird die Zusammensetzung durch Entnahme einer Probe verändert. Nur wenn die entnommene Probe sofort ersetzt wird oder wenn der Vorrat so groß ist, daß seine Zusammensetzung praktisch nicht vom Fehlen einer Probe abhängt, bleiben die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Ereignisse unverändert. In diesem Falle folgt nach dem Multiplikationssatz als Wahrscheinlichkeit, eine Probe mit niedrigem Gehalt und anschließend eine Probe mittleren Gehaltes zu ziehen, der Wert 0,15.

Verändert ein Ereignis $A$ die Versuchsbedingungen und damit die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis $B$, so bezeichnet man beide Ereignisse als **voneinander abhängig.** Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen von $B$ unter der Voraussetzung, daß $A$ eingetreten ist, wird als **bedingte Wahrscheinlichkeit** $P(B|A)$ bezeichnet. Für das gleichzeitige bzw. aufeinanderfolgende Eintreffen zweier abhängiger Ereignisse $A$ und $B$ gilt der Multiplikationssatz in der Form

$$P(A \cap B) = P(A)\, P(B|A) = P(B)\, P(A|B) \tag{11}$$

(siehe Problem 1.1.1.).
Führt man $n$ voneinander unabhängige Versuche durch und ist bei jedem dieser Versuche die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis $A$ gleich $p$, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß das Ereignis $A$ $k$-mal eintrifft,

$$\boxed{P_n(k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} = \frac{n!}{k!\,(n-k)!}\, p^k (1-p)^{n-k}} \,. \tag{12}$$

(NEWTONsche Formel)

Diese Formel läßt sich auf mehrere unabhängige Ereignisse $A_1, A_2, \ldots$ erweitern. Ihre Wahrscheinlichkeiten seien durch

$$p_1 = P(A_1), \qquad p_2 = P(A_2), \qquad p_3 = P(A_3), \ldots$$

festgelegt. Als Wahrscheinlichkeit, daß in $n$ Versuchen $k_1$-mal das Ereignis $A_1$ eintrifft, $k_2$-mal das Ereignis $A_2$ usf., folgt, wenn $n = k_1 + k_2 + \cdots$ gilt,

$$P_n(k_1, k_2, k_3, \ldots) = \frac{n!}{k_1!\, k_2!\, k_3! \ldots}\, p_1^{k_1} p_2^{k_2} p_3^{k_3} \ldots \tag{13}$$

**Beispiel 5**

Die Analysenserie des Beispieles 2 sei so groß, daß sie in ihrer Zusammensetzung durch Entnahme einzelner Proben praktisch nicht verändert wird. Als Wahrscheinlichkeit, in fünf Versuchen zwei Proben niederen Alkoholgehaltes, zwei Proben mittleren und eine Probe höheren Gehaltes zu ziehen, folgt nach der verallgemeinerten NEWTONschen Formel

$$P_5(2, 2, 1) = \frac{5!}{2!\,2!\,1!}\, 0{,}3^2 \cdot 0{,}5^2 \cdot 0{,}2 = 0{,}135 = 13{,}5\%.$$

Bei statistischen Serienprüfungen kann sich der Fall ergeben, daß ein unwahrscheinliches Ereignis wiederholt eintrifft. Es ist daher möglich, daß eine richtige Hypothese, z. B. das Auftreten von Giftstoffen, infolge der zufälligen Häufung unwahrscheinlicher Fehlmessungen abgelehnt wird. Als Wahrscheinlichkeit, einen derartigen **Fehler erster Art** zu begehen, definiert man die Größe $\alpha$. Ebenso ist es möglich, daß einer falschen Hypothese irrtümlich zugestimmt wird. Beispielsweise kann eine giftfreie Substanz infolge statistischer Zufälligkeiten als nicht einwandfrei klassifiziert

und daher ausgesondert werden. Die Wahrscheinlichkeit für einen derartigen **Fehler zweiter Art** bezeichnet man mit $\beta$.
Grundsätzlich wird bei Serienprüfungen der schwerwiegendere, qualitätsmindernde Fehler als Fehler erster Art, der weniger bedeutungsvolle, nur quantitätsmindernde Fehler als Fehler zweiter Art bezeichnet (vgl. Probleme 1.1.5. und 1.1.6.).

## P Probleme

### 1.1.1. Addition und Multiplikation von Wahrscheinlichkeiten

Ein Sortiment von $n = 30$ Transistoren besteht aus $k = 20$ brauchbaren und $n - k = 10$ nichtbrauchbaren Elementen. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, der Probe nacheinander einen brauchbaren und danach einen nichtbrauchbaren Transistor zu entnehmen, wenn diese nach Prüfung nicht wieder in das vorhandene Sortiment zurückgelegt werden? Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit, bei zweimaligem Ziehen einen brauchbaren und einen nichtbrauchbaren Transistor zu finden.

**Lösung**

Wir bezeichnen mit $A$ das Ereignis, daß ein brauchbarer Transistor gezogen wird. $\bar{A}$ bedeutet das Ziehen eines nichtbrauchbaren Transistors. Die Wahrscheinlichkeit, einen brauchbaren Transistor zu ziehen, beträgt

$$P(A) = \frac{k}{n} =$$

$$= \frac{20}{30} = 0{,}666\ldots \qquad (1)$$

Nachdem das Ereignis $A$ eingetreten ist, besteht das Sortiment nur noch aus $k - 1 = 19$ brauchbaren und $n - k = 10$ nichtbrauchbaren Elementen; die Versuchsbedingungen haben sich geändert. Als Wahrscheinlichkeit, im Anschluß an ein Ereignis $A$ ein Ereignis $\bar{A}$ festzustellen, folgt

$$P(\bar{A} \mid A) = \frac{n-k}{n-1} =$$

$$= \frac{10}{29} = 0{,}344\ldots \qquad (2)$$

Für die Wahrscheinlichkeit, daß die beiden Ereignisse nacheinander eintreten, erhalten wir somit durch Multiplikation der Wahrscheinlichkeiten (1) und (2)

$$P(A, \bar{A}) = P(A)P(\bar{A}\,A) = \frac{k(n-k)}{n(n-1)} =$$

$$= \frac{20}{30} \cdot \frac{10}{29} = 0{,}229\ldots \qquad (3)$$

In knapp 23% aller Fälle wird bei der vorliegenden Verteilung brauchbarer und nichtbrauchbarer Transistoren nach einem brauchbaren ein nichtbrauchbares Element gezogen.
Für die umgekehrte Folge, zunächst einen unbrauchbaren, danach einen brauchbaren Transistor zu ziehen, ergibt sich aus

$$P(\bar{A}) = \frac{n-k}{n} = \frac{10}{30} = 0{,}333\ldots \tag{4}$$

und aus

$$P(A \mid \bar{A}) = \frac{k}{n-1} = \frac{20}{29} = 0{,}689\ldots \tag{5}$$

nach dem Multiplikationssatz

$$P(\bar{A})\,P(A \mid \bar{A}) = \frac{n-k}{n}\,\frac{k}{n-1} = \frac{10}{30}\cdot\frac{20}{29} = 0{,}229\ldots \tag{6}$$

Die Beziehung

$$\boxed{P(\bar{A})\,P(A \mid \bar{A}) = P(A)\,P(\bar{A} \mid A)}$$

besitzt unabhängig von dem betrachteten Übungsbeispiel allgemeine Gültigkeit.
Als Wahrscheinlichkeit, bei zweimaligem Ziehen einen brauchbaren und einen unbrauchbaren Transistor, d. h. entweder den durch (3) oder den durch (6) beschriebenen Fall zu erhalten, folgt durch Addition der Größen (3) und (6)

$$P(1,1) = 2P(A)\,P(\bar{A} \mid A) = \frac{2k(n-k)}{n(n-1)} = 2\cdot\frac{20\cdot 10}{30\cdot 29} = 0{,}458\ldots$$

In knapp 46% aller Fälle wird bei zwei Versuchen ein brauchbarer und ein unbrauchbarer Transistor gezogen.

### 1.1.2. Newtonsche Formel

In einer sehr großen Prüfserie weisen $p_1 = 70\%$ der Meßproben Verunreinigungen auf, $p_2 = 30\%$ sind von Verunreinigungen frei. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, bei $n = 8$maligem Ziehen $k = 5$ verunreinigte und $n - k = 3$ nicht verunreinigte Proben zu erhalten?

**Lösung**

Als Ergebnis eines Versuches können zwei Ereignisse eintreten: $A$ die untersuchte Probe ist verunreinigt, $\bar{A}$ die untersuchte Probe ist nicht verunreinigt. Auf Grund der Voraussetzungen gilt

$$P(A) = p_1, \qquad P(\bar{A}) = 1 - p_1 = p_2.$$

Im vorliegenden Fall haben wir $p_1 = 0{,}70$, $p_2 = 0{,}30$ einzusetzen. Als Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen einer bestimmten Folge $A, \bar{A}, A, \ldots$ ergibt sich, wenn die einzelnen Ereignisse wie vorausgesetzt voneinander unabhängig sind,

$$P(A, \bar{A}, A, \ldots) = P(A)\, P(\bar{A})\, P(A) \cdots = p_1 \cdot p_2 \cdot p_1 \cdots = p_1^k p_2^{n-k}. \tag{1}$$

Wie man sieht, ist diese Wahrscheinlichkeit von der Reihenfolge der einzelnen Ereignisse $A$ und $\bar{A}$ unabhängig; sie hängt außer von den Größen $p_1$ und $p_2$ nur von der Anzahl $k$ der geforderten Ereignisse $A$ und von der Anzahl $n - k$ der Ereignisse $\bar{A}$ ab. Für das vorgegebene Beispiel erhalten wir

$$p_1^k \cdot p_2^{n-k} = 0{,}7^5 \cdot 0{,}3^3 = 0{,}004538.$$

Die Anzahl der Folgen mit $k$-maligem Auftreten von $A$ und $(n - k)$-maligem Auftreten von $\bar{A}$ beträgt

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} = \frac{n(n-1)\cdots(n-k+1)}{k(k-1)\cdots 3 \cdot 2 \cdot 1}. \tag{2}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt

$$\binom{n}{k} = \binom{8}{3} = \frac{8!}{3!\,5!} = \frac{8 \cdot 7 \cdot 6}{3 \cdot 2 \cdot 1} = 56.$$

Als Wahrscheinlichkeit für das $k$-malige Eintreffen des Ereignisses $A$ in $n$ Versuchen ergibt sich damit

$$P_n(k) = \binom{n}{k} p_1^k p_2^{n-k} \qquad \text{(NEWTONsche Formel)}. \tag{3}$$

Setzt man die vorliegenden Werte ein, so erhält man

$$P_8(5) = \binom{8}{3} 0{,}7^5 \cdot 0{,}3^3 = 0{,}2541.$$

Bei acht Versuchen werden sich in etwas über ein Viertel aller Fälle fünf Proben als verunreinigt erweisen.

### 1.1.3. Verallgemeinerte Newtonsche Formel

Die Anzahl der täglichen Arbeitsunfälle in einem Großbetrieb weist über einen langen Zeitraum gemittelt folgende Verteilung nach Tabelle 1 auf:

Tabelle 1. Unfallverteilung

| Anzahl der täglichen Unfälle | Beobachtete Häufigkeit in Prozent |
|---|---|
| 0 | 31,2 |
| 1 | 36,1 |
| 2 | 24,5 |
| 3 | 6,3 |
| 4 | 1,7 |
| 5 und mehr | 0,2 |

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, in einer Woche folgende Unfallverteilung zu erhalten: zweimal kein Unfall, zweimal ein Unfall, einmal drei Unfälle?

**Lösung**

Wir haben die NEWTONsche Formel für mehrere Variable

$$P(k_0, k_1, k_2, \ldots) = \frac{n!}{k_0!\,k_1!\,k_2!\ldots}\, p_0^{k_0} p_1^{k_1} p_2^{k_2} \ldots \tag{1}$$

anzuwenden. Im vorliegenden Fall bezeichnet $k_0$ die Zahl der unfallfreien Tage, $k_1$ die Zahl der Tage, an denen ein Unfall auftritt, allgemein $k_i$ die Zahl der Tage, an denen $i$ Unfälle auftreten. Ferner gibt

$$n = \sum_{i=0}^{\infty} k_i \tag{2}$$

die Gesamtzahl der Versuche an. Für das betrachtete Beispiel bezeichnet $n = 5$ die Zahl der Arbeitstage einer Woche. $p_i$ bedeutet die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von $i$ Unfällen an einem Tag.

Aus Spalte 2 der Tabelle 1 entnimmt man die Werte $p_i$, indem die dort stehenden Größen durch hundert dividiert werden. Als Wahrscheinlichkeit, die vorgegebene Verteilung

$$k_0 = 2, \quad k_1 = 2, \quad k_2 = 0, \quad k_3 = 1, \quad k_j = 0 \quad \text{mit} \quad j \geqq 4$$

zu erhalten, folgt aus der NEWTONschen Formel (1)

$$P(2, 2, 0, 1, 0, \ldots) = P(2, 2, 0, 1) = \frac{5!}{2!\;2!\;0!\;1!}\, 0{,}312^2 \cdot 0{,}361^2 \cdot 0{,}245^0 \cdot 0{,}063^1 =$$

$$= 30 \cdot 0{,}000795 = 0{,}02385.$$

In knapp 2,4% der Statistiken über die Unfallzahlen einer Woche ist demzufolge mit zwei unfallfreien Tagen, zwei Tagen mit einem Unfall, einem Tag mit drei Unfällen zu rechnen.

### 1.1.4. Addition von Wahrscheinlichkeiten bei Anwendung der Newtonschen Formel

Untersuchungen über das Auftreten von Maschinenfehlern ergeben in 30% aller Fälle weniger als 5 Fehler je Tag, in 50% aller Fälle zwischen 5 und 12 Fehler, in 20% aller Fälle mehr als 12 Fehler. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, an drei Tagen einer Woche mehr als 12 Fehler zu erhalten?

**Lösung**

Unter Anwendung der NEWTONschen Formel sind die folgenden Wahrscheinlichkeiten zu berechnen und zu addieren:

$$P(2, 0, 3) = \frac{5!}{2!\;3!}\, 0{,}3^2 \cdot 0{,}2^3,$$

$$P(0, 2, 3) = \frac{5!}{2!\;3!}\, 0{,}5^2 \cdot 0{,}2^3,$$

$$P(1, 1, 3) = \frac{5!}{3!}\, 0{,}3 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}2^3.$$

Damit sind sämtliche Fälle erfaßt, bei denen an 3 Tagen mehr als 12 Fehler auftreten. Wir erhalten durch Addition

$$P = P(2, 0, 3) + P(0, 2, 3) + P(1, 1, 3) =$$
$$= \frac{5!}{3!} 0{,}2^3 \left(\frac{0{,}3^2}{2!} + \frac{0{,}5^2}{2!} + 0{,}5 \cdot 0{,}3\right) = 0{,}051.$$

In 5,1% aller Fälle treten in einer Woche an drei Tagen mehr als 12 Maschinenfehler auf.

### 1.1.5. Fehler erster und zweiter Art

Untersucht wird das Auftreten eines unerwünschten Kristallisationskeimes. Hierzu werden Röntgenaufnahmen ausgewertet. Die Wahrscheinlichkeit, eine schwache Keimbildung zu erkennen, betrage für das einzelne Röntgenbild $p = 0{,}8$. Dagegen besteht die Möglichkeit, daß aus einer fehlerhaften Aufnahme auf Keimbildung geschlossen wird. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten derart fehlerhafter Abbildungen betrage $q = 0{,}015$. Für jede der vorhandenen Proben werden $n = 4$ Aufnahmen ausgewertet, die voneinander unabhängig sind. Der Test wird positiv entschieden: Keimbildung ist vorhanden, wenn wenigstens eine der Aufnahmen Keimbildung aufweist. Er wird negativ entschieden, wenn in keiner der Aufnahmen eine Keimbildung zu erkennen ist. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, a) einen auftretenden Keim nicht zu erkennen (Fehler erster Art), b) auf Keimbildung zu schließen, obgleich diese nicht vorhanden ist (Fehler zweiter Art)?

#### Lösung

Es bezeichne $A$ die Hypothese, daß die untersuchte Probe keimbehaftet ist. Mit $\bar{A}$ wird die Alternative, die keimfreie Probe, bezeichnet. Wir definieren eine Zufallsvariable $X$ und geben ihr den Wert Null, wenn kein Keim festgestellt wird. Werden Keime beobachtet, so gilt $X > 0$.
Die Wahrscheinlichkeit, einen auftretenden Keim bei einer einzigen Messung nicht zu entdecken, beträgt $1 - p = 1 - 0{,}8 = 0{,}2$. Jede der Messungen erfolgt unabhängig von den übrigen. Als Wahrscheinlichkeit für die $n$-fache Wiederholung, d. h. für die Richtigkeit von $A$, obgleich $A$ in $n$ Versuchen abgelehnt wird, folgt somit

$$\alpha = P(X = 0 \mid A) = (1 - p)^n.$$

Im vorliegenden Fall erhalten wir

$$\alpha = P(X = 0 \mid A) = (1 - 0{,}8)^4 = 0{,}2^4 = 0{,}0016.$$

In 1,6‰ aller Fälle wird durch die vorgenommene Untersuchung ein vorhandener Keim nicht erkannt.
Der Fehler zweiter Art wird begangen, wenn irrtümlich auf Keimbildung geschlossen wird. Bei nur einer Messung beträgt die Wahrscheinlichkeit hierfür $q = 1 - (1 - q)$. $1 - q$ gibt dabei die Wahrscheinlichkeit an, im Falle der keimfreien Probe eine einwandfreie Aufnahme anzutreffen. Die $n$-fache Wiederholung dieses Ereignisses tritt mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - q)^n$ auf. Mit zunehmender Meßzahl $n$ erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, eine keimfreie Probe als keimbehaftet anzusehen, da bereits aus einer fehlerhaften Aufnahme auf Keimbildung geschlossen wird. Als Wahrscheinlichkeit, einen Fehler zweiter Art zu begehen, ergibt sich damit

$$\beta = P(X > 0 \mid \bar{A}) = 1 - (1 - q)^n.$$

Im vorliegenden Fall erhalten wir

$$\beta = P(X > 0|\bar{A}) = 1 - (1 - 0{,}015)^4 = 1 - 0{,}985^4 = 1 - 0{,}941 = 0{,}059.$$

Die Wahrscheinlichkeit, eine Probe irrtümlich als keimbehaftet anzusehen, beträgt somit 5,9%. Als **Gütefaktor**

$$\Pi = 1 - P(X > 0|\bar{A}) = 1 - \beta$$

bezeichnet man die Wahrscheinlichkeit, in einem Test die Hypothese $A$ abzulehnen, wenn $\bar{A}$ zutrifft. $\Pi$ gibt somit den Anteil einwandfreier Proben an, die den Test unbeanstandet passieren. Mit den vorliegenden Zahlen folgt

$$\Pi = 1 - 0{,}059 = 0{,}941.$$

94,1% der einwandfreien Proben werden somit durch den Test richtig als einwandfrei klassifiziert.

### 1.1.6.* Erweiterte Testbedingungen bei Reihenuntersuchungen

Bei der Untersuchung auf Fabrikationsfehler wird jedes Stück einer Großserie fünf Kontrollmessungen unterworfen, deren jede einen vorhandenen Fehler mit der Wahrscheinlichkeit $p = 0{,}8$ nachweist. Die Wahrscheinlichkeit, aus einer Messung irrtümlich auf Fabrikationsfehler zu schließen, betrage $q = 0{,}04$. Der Test wird positiv entschieden, wenn sämtliche fünf Kontrollen keinen Fehler ergeben. Er wird negativ entschieden (Ausschuß), wenn wenigstens zwei Messungen Fehler verzeichnen. Für den Fall, daß in nur einer Messung Fehler angezeigt werden, wird der Test wiederholt. Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler erster Art (Ausschuß passiert das Kontrollsystem), für einen Fehler zweiter Art (einwandfreie Produkte werden irrtümlich als Ausschuß erklärt) und den Gütefaktor.

**Lösung**

Analog 1.1.5. ergibt sich als Wahrscheinlichkeit, eine fehlerhafte Probe in $n = 5$ Versuchen irrtümlich als einwandfrei festzustellen,

$$P(X = 0|A) = (1 - p)^n = \\ = (0{,}2)^5 = 0{,}000320. \qquad (1)$$

$0{,}320\,^0/_{00}$ aller fehlerhaften Produkte passieren also ohne jede Beanstandung die Kontrollen. Als Wahrscheinlichkeit, in $n = 5$ Messungen $n - 1 = 4$ Fehlmessungen durchzuführen, folgt nach der NEWTONschen Formel (1.1./12)

$$P(n-1, 1) = \binom{n}{n-1}(1 - p)^{n-1}p = \\ = \binom{5}{4} 0{,}2^4 \cdot 0{,}8 = 5 \cdot 0{,}0016 \cdot 0{,}8 = 0{,}0064. \qquad (2)$$

$6{,}4\,^0/_{00}$ der fehlerhaften Produkte werden hiernach einer zweiten Testserie unterworfen. Von diesen passieren erneut $0{,}32\,^0/_{00}$ unbeanstandet das Kontrollsystem. Ihr Anteil an der Gesamtzahl be-

trägt nach (1) und (2)

$$P(n-1,1)P(X=0|A) = \binom{n}{n-1}(1-p)^{2n-1}p =$$

$$= 0{,}00032 \cdot 0{,}0064 = 0{,}000002048. \qquad (3)$$

Die zweite Testserie liefert im betrachteten Fall nur einen Beitrag von etwas mehr als 0,002‰. In Fortführung der Überlegungen folgt für die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers erster Art die Reihe

$$\alpha = P(X=0|A)\sum_{\nu=1}^{\infty}[P(n-1,1)]^{\nu-1} = (1-p)^n \sum_{\nu=1}^{\infty}\left[\binom{n}{n-1}(1-p)^{n-1}p\right]^{\nu-1}. \qquad (4)$$

Das dritte Glied dieser Reihe ergibt mit den vorgegebenen Zahlen den Wert

$$(1-p)^n\left[\binom{n}{n-1}(1-p)^{n-1}p\right]^2 = 0{,}2^5\left[\binom{5}{4}0{,}2^4\cdot 0{,}8\right]^2 =$$

$$= 5^2\cdot 0{,}2^{13}\cdot 0{,}8^2 < 1{,}5\cdot 10^{-8}.$$

Bei einer Genauigkeitsforderung bis zur Größenordnung $10^{-6}$ brauchen wir daher nur die ersten beiden Glieder der Reihe (4) zu berücksichtigen. Für den Fehler erster Art folgt aus (1) und (3)

$$\alpha = 0{,}320‰ + 0{,}002‰ + \cdots = 0{,}322‰,$$

wobei die nicht berücksichtigten Glieder kleiner als 0,0001‰ sind. Der Anteil fehlerhafter Stücke, die durch den Kontrolltest nicht ausgesondert werden, beträgt weniger als 0,3221‰.
Der Anteil einwandfreier Stücke, bei denen die erste Testserie in allen $n = 5$ Versuchen positiv ausfällt, beträgt

$$P(X=0|\bar{A}) = (1-q)^n =$$

$$= 0{,}96^5 = 0{,}8154. \qquad (5)$$

Nur reichlich 81,5% aller einwandfreien Elemente passieren die erste Testserie unbeanstandet. Für den Anteil mit nur einer irrtümlichen Beanstandung ergibt sich nach der NEWTONschen Formel (1.1./12)

$$P(n-1,1) = \binom{n}{1}(1-q)^{n-1}q =$$

$$= \binom{5}{1}(0{,}96)^4\cdot 0{,}04 = 0{,}169869. \qquad (6)$$

Diese knapp 17% werden einer zweiten Testserie unterworfen. Für die Wahrscheinlichkeit, ein einwandfreies Element bereits nach der ersten Kontrollserie dem Ausschuß zuzuordnen, erhält man somit nur noch den Wert

$$\beta_1 = 1 - P(X=0|\bar{A}) - P(n-1,1) =$$

$$= 1-(1-q)^n - \binom{n}{1}(1-q)^{n-1}q =$$

$$= 1 - 0{,}96^5 - 5\cdot 0{,}96^4\cdot 0{,}04 = 0{,}014758. \qquad (7)$$

Von den der zweiten Kontrollserie unterworfenen Teilen fallen mit der Wahrscheinlichkeit (5) sämtliche $n = 5$ Versuche positiv aus, mit der Wahrscheinlichkeit (6) ist ein Versuch negativ,

mit der Wahrscheinlichkeit (7) ergeben sich zwei und mehr fehlerhafte Versuche. Dieses Verfahren wird sukzessive fortgesetzt.
Durch Summierung folgt als Anteil der irrtümlich dem Ausschuß zugerechneten einwandfreien Teile, d. h. als Wahrscheinlichkeit für einen Fehler zweiter Art,

$$\begin{aligned}\beta &= \beta_1 \sum_{\nu=0}^{\infty} [P(n-1,1)]^{\nu} \\ &= [1-(1-q)^n - \binom{n}{1}(1-q)^{n-1}q] \sum_{\nu=0}^{\infty} \left[\binom{n}{1}(1-q)^{n-1}q\right]^{\nu}. \end{aligned} \tag{8}$$

Mit den gegebenen Zahlen erhalten wir

$$\beta = 0{,}014758\,(1 + 0{,}169869 + 0{,}169869^2 + \cdots),$$

d. h.,

$$\beta = 0{,}017777.$$

Infolge der Einführung wiederholter Testserien erhöht sich der Fehler erster Art nur unwesentlich von $0{,}320\,‰$ auf $0{,}322\,‰$. Dagegen sinkt der Fehler zweiter Art von ursprünglich fast 18,5% auf weniger als 1,8%.
Für den Gütefaktor ergibt sich

$$\Pi = 1 - \beta = 0{,}98222,$$

d. h., reichlich 98,2% aller einwandfreien Produkte werden richtig als einwandfrei klassifiziert.

**A**

## Aufgaben

A 1.1.1. Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit, unter 12 roten und 8 blauen Kugeln dreimal hintereinander blau zu ziehen, a) wenn die gezogene Kugel zurückgelegt wird, b) wenn die gezogene Kugel nicht zurückgelegt wird.

A 1.1.2. Es ist die Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, a) aus $n = 30$ verschiedenen Zahlen $k = 4$ vorgegebene zu ziehen, b) aus $n = 30$ verschiedenen Zahlen $k = 4$ in einer vorgegebenen Reihenfolge zu ziehen, wenn die gezogene Zahl zurückgelegt wird.

A 1.1.3. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, aus $n = 30$ Zahlen bei $k_0 = 5$ Versuchen wenigstens $k = 4$ vorgegebene Zahlen zu ziehen?

A 1.1.4. In einer großen Fertigungsserie von Stiften sind $p_1 = 25\%$ der Stifte zu lang, $p_2 = 15\%$ zu kurz, $p_3 = 60\%$ liegen innerhalb einer festgelegten Toleranz. a) Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, bei sechsmaligem Ziehen zweimal nacheinander einen zu langen, einen richtigen, einen zu kurzen Stift zu ziehen? b) Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, bei sechsmaligem Ziehen zwei Stifte von jeder Sorte zu ziehen? Die Serie kann als so groß vorausgesetzt werden, daß die Entnahme einiger Stifte die Gesamtverteilung nicht verändert.

A 1.1.5. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, bei sechs Würfen a) genau eine Sechs, b) min destens eine Sechs zu werfen?

A 1.1.6. Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit, daß bei $n = 5$ Geburten 0, 1, 2, 3, 4, 5 Knabengeburten auftreten. Als Verhältnis von Knaben- zu Mädchengeburten werde auf Grund langjähriger Beobachtungen die Beziehung 106:100 angenommen.

A 1.1.7. Untersuchungen über die Zahl der Telefongespräche von einer Anschlußstelle ergeben folgende, über einen längeren Zeitraum gemittelten Werte:

| Zahl der Telefongespräche je Stunde | prozentuale Häufigkeit |
|---|---|
| 0 | 25 |
| 1 | 40 |
| 2 | 20 |
| $\geqq 3$ | 15 |

Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit folgender Verteilung über 4 Stunden: zwei Stunden kein Gespräch, eine Stunde ein Gespräch, eine Stunde zwei Gespräche.

A 1.1.8. Eine Flüssigkeit wird auf Giftstoffe untersucht. Die Wahrscheinlichkeit, in einer Messung einen der vorhandenen Giftstoffe festzustellen, betrage $p = 0{,}9$. Für die Wahrscheinlichkeit, in einer Analyse durch Meßfehler auf Giftstoffe zu schließen, werde der Wert $q = 0{,}02$ vorausgesetzt. Die Zahl der Messungen betrage $n = 4$. Die Hypothese $A$ wird als richtig angenommen, wenn einer der Kontrollversuche das Vorhandensein des Giftstoffes anzeigt. Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit, daß eine vergiftete Probe das Testsystem unbeanstandet passiert, die Wahrscheinlichkeit, eine einwandfreie Probe irrtümlich auszusondern, und den Prozentsatz richtiger Entscheidungen bei einwandfreien Proben. Welche Werte ergeben sich bei $n = 2$ Messungen?

A 1.1.9. Bei der Analyse von Abdämpfen beträgt die Wahrscheinlichkeit, eine schädliche Beimengung in einer Probe festzustellen, $p = 0{,}5$. Die Wahrscheinlichkeit, irrtümlich auf den unerwünschten Stoff zu schließen, betrage $q = 0{,}02$. In welchem Bereich liegt die Zahl $n$ der zulässigen Meßversuche, wenn der Fehler erster Art kleiner als ein Promille, der Fehler zweiter Art kleiner als 15% sein soll. Das Abgas gilt als einwandfrei, wenn in sämtlichen $n$ Kontrollversuchen keine Beimengung festgestellt wird.

A 1.1.10. In einem Abfallprodukt werden Spuren einer hochwertigen organischen Substanz entdeckt. Die Wahrscheinlichkeit, diese durch eine Messung festzustellen, betrage $p = 0{,}60$. Es wird gefordert, 95% der substanzhaltigen Proben zu erfassen und mindestens 90% der wertlosen Proben auszusondern. Berechnen Sie die Mindestzahl $n$ notwendiger Messungen für eine Probe und geben Sie den Wertebereich der zulässigen Wahrscheinlichkeit $q$ an, bei einer Messung irrtümlich auf das Vorhandensein der Verbindung zu schließen. Die Hypothese, daß der gesuchte Stoff in der Probe enthalten ist, gilt als bestätigt, wenn ein Versuch positiv ausfällt.

A 1.1.11.* Bei Tiefenbohrungen wird radioaktiver Stoff aus einer Messung mit der Wahrscheinlichkeit $p = 0{,}85$ nachgewiesen; die Wahrscheinlichkeit, irrtümlich auf die Substanz zu schließen, betrage $q = 0{,}1$; $n = 4$ sei die Zahl der Messungen einer Serie. Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler erster Art (Radioaktivität nicht erkannt) und für einen Fehler zweiter Art (Irrtum beim Schluß auf Radioaktivität). Im Falle von zwei und mehr positiven Messungen wird die Probe als radioaktiv klassifiziert, im Falle nur eines positiven Versuches wird die Testserie wiederholt, im Falle, daß sämtliche Messungen negativ ausfallen, gilt die Substanz als nicht radioaktiv.

A 1.1.12. Wie ändern sich die Verhältnisse der vorhergehenden Aufgabe A 1.1.11., wenn die Zahl der Messungen auf $n = 3$ reduziert wird?

## 1.2. Mittelwert und Streuung — Gaußsche Fehlerverteilung und Gaußsches Fehlerintegral — Abschätzung der Verteilungsparameter aus Stichproben — Konfidenzintervalle

### E Einführung

Als Verteilungsparameter oder charakteristische Größen spielen der Mittelwert $\mu$ und die Streuung $\sigma$ bzw. die Varianz $\sigma^2$ eine bedeutende Rolle. Bei einer diskreten Zufallsgröße $X$, die mit den Wahrscheinlichkeiten $p_i$ die Werte $x_i$ ($i = 1, 2, 3, \ldots, n$) annimmt, wird der **Mittelwert** durch

$$\boxed{\mu = \sum_i x_i p_i} \tag{1}$$

definiert; die **Streuung** ist durch

$$\boxed{\sigma = \sqrt{\sum_i (x_i - \mu)^2 p_i}} \tag{2}$$

festgelegt.
Für die Wahrscheinlichkeit, daß die Zufallsgröße $X$ einen Wert kleiner als $x$ annimmt, erhält man

$$P(X < x) = F(x) = \sum_{x_i < x} p_i. \tag{3}$$

Die Funktion $F(x)$ wird als **Verteilungsfunktion** bezeichnet.

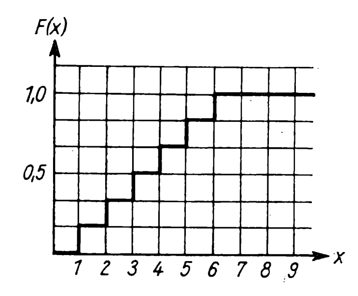



Bild 1. Verteilungsfunktion $F(x)$ zu Beispiel 6.

**Beispiel 6**

Es ist die Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, mit einem Würfel einen Wert kleiner als 3 zu werfen. Hierfür ergibt sich $F(3) = 2/6 = 0{,}333\ldots$. Als Wahrscheinlichkeit, einen Wert kleiner als 3,1 zu würfeln, folgt $F(3{,}1) = 3/6 = 0{,}5$, als Wahrscheinlichkeit für einen Wert kleiner als 7: $F(7) = 1$ (vgl. Bild 1).

Ist $X$ eine stetige Zufallsgröße, die innerhalb eines endlichen oder unendlichen Intervalles sämtliche Werte annehmen kann, so definiert

$$f(x) = \frac{\mathrm{d}F(x)}{\mathrm{d}x} \tag{4}$$

die **Wahrscheinlichkeitsdichte** bzw. **Dichtefunktion**, auch kurz Dichte genannt. Bei einer stetigen Zufallsvariablen tritt $f(x)\,\mathrm{d}x$ an die Stelle der Wahrscheinlichkeit $p_i$. Mittelwert und Streuung sind durch

$$\boxed{\mu = \int x f(x)\,\mathrm{d}x, \qquad \sigma = \sqrt{\int (x-\mu)^2 f(x)\,\mathrm{d}x}} \tag{5}$$

bestimmt.

Als Wahrscheinlichkeit, für die stetige Zufallsvariable $X$ einen Wert im Intervall $x_u < X < x_o$ zu ziehen, ergibt sich

$$P(x_u < X < x_o) = \int_{x_u}^{x_o} f(x)\,\mathrm{d}x = F(x_o) - F(x_u). \tag{6}$$

Die Intervallgrenzen können bei stetig veränderlichen Zufallsgrößen in die Untersuchung einbezogen oder ausgeschlossen werden, ohne daß sich an der Wahrscheinlichkeitsaussage etwas verändert.

Führt man für $x_u$ den Grenzübergang $x_u \to -\infty$ durch, so erhält man wegen

$$F(-\infty) = P(X < -\infty) = 0$$

als Darstellung der Verteilungsfunktion $F(x_o) = \int_{-\infty}^{x_o} f(x)\,\mathrm{d}x$. Der anschließende Grenzübergang $x_o \to +\infty$ ergibt die Wahrscheinlichkeit, daß die Zufallsvariable einen Wert zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annimmt. Hierfür muß man den Wert Eins erhalten. Es folgt daraus die **Normierungsbedingung**

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,\mathrm{d}x = 1. \tag{7}$$

Für die grundlegende mathematische Theorie und für die technische Anwendung gleichermaßen von Bedeutung ist die **Gaußsche Normalverteilung**

$$\boxed{F(x_o) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x_o} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \mathrm{d}x}\,. \tag{8}$$

Die Dichtefunktion der Normalverteilung wird in Bild 2 dargestellt. Das Maximum ist um so höher, d. h. die Präzision um so größer, je kleiner die Streuung $\sigma$ ist.

Durch die Transformation

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \tag{9a}$$

geht die Normal- oder GAUSS-Verteilung (8) in die **normierte Normalverteilung**

$$\Phi(z_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z_0} e^{-\frac{z^2}{2}} dz \tag{9}$$

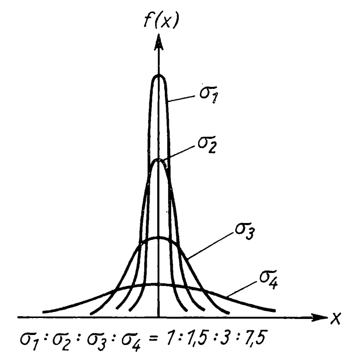



Bild 2. Dichtefunktionen zentrierter Normalverteilungen.

über. Dichte- und Verteilungsfunktion der normierten Normalverteilung (9) sind in Tafel 1 und Tafel 2 tabelliert. Bild 3 zeigt den graphischen Verlauf der Verteilungsfunktion. Eine Zufallsvariable $z$, die einer normierten Normalverteilung genügt, besitzt den Mittelwert $\mu = 0$ und die Streuung $\sigma = 1$.

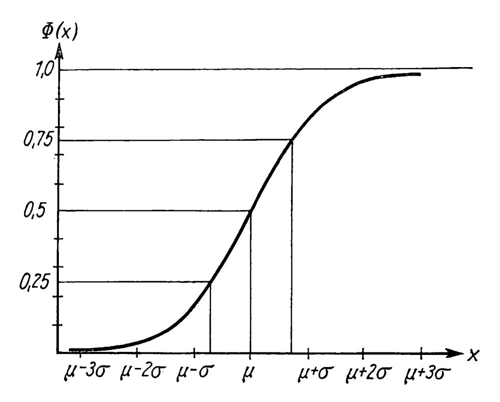



Bild 3. Verteilungsfunktion der Normalverteilung.

Als **Grundgesamtheit** ***G*** bezeichnet man den gesamten Wertevorrat einer Zufallsgröße. Erfolgt die Abschätzung der Parameter einer statistischen Verteilung durch **Stichproben**, so definiert man als Umfang $n$ einer Stichprobe $S$ die Zahl der durch-

geführten Versuche. Aus den gemessenen Werten $x_i$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ ergeben sich **Mittelwert $\bar{x}$ und Streuung $s$ der Stichprobe** nach den Formeln

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i, \tag{10}$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}. \tag{11}$$

Der Wert $n - 1$, die Zahl der um eins verminderten Beobachtungen, wird dabei als Freiheitsgrad $f$ bezeichnet.

**Beispiel 7**

Eine Stichprobe über die Temperaturverteilung eines Tages enthalte nur eine Messung mit dem Wert 25 °C. Dann gibt diese Größe den Mittelwert der Stichprobe vom Umfang $n = 1$ an. Für die Streuung dieser Stichprobe folgt der Ausdruck 0/0; die Streuung bleibt unbestimmt.

Zieht man aus der Grundgesamtheit $G$ einer normalverteilten Größe $X$ eine Reihe Stichproben $S_\nu$ $(\nu = 1, 2, \ldots, m)$ vom Umfang $n$, so unterliegen die Mittelwerte $\bar{x}_\nu$ und die Streuungen $s_\nu$ dieser Stichproben bestimmten Verteilungsgesetzen. Die Meßwerte der Stichproben seien mit $x_{\nu i}$ $(i = 1, \ldots, n)$ bezeichnet. Für die Stichproben-Mittelwerte

$$\bar{x}_\nu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_{\nu i} \tag{12}$$

ergibt sich eine Normalverteilung (8), deren Verteilungsparameter $\mu_{\bar{x}_\nu}$ und $\sigma_{\bar{x}_\nu}$ mit den Verteilungsparametern $\mu$ und $\sigma$ der Grundgesamtheit $G$ durch die Formeln

$$\mu_{\bar{x}_\nu} = \mu, \qquad \sigma_{\bar{x}_\nu} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \tag{13}$$

verknüpft sind. Man erhält somit für die Streuung $\sigma_{\bar{x}}$ der Mittelwerte $\bar{x}$ einen um so kleineren Wert, je größer der Umfang $n$ der einzelnen Stichproben ist. Die Untersuchung der Streuung $s_\nu$ verschiedener Stichproben $S_\nu$ vom Umfang $n$ zeigt, daß die Größen

$$V = \frac{n-1}{\sigma^2} s_\nu^2 \qquad \text{bzw.} \qquad \chi^2 = \frac{n-1}{\sigma^2} s_\nu^2 \tag{14}$$

einem Verteilungsgesetz genügen, welches als **$\chi^2$-Verteilung** mit $n - 1$ Freiheitsgraden bezeichnet wird (siehe Bild 4). Es weicht von der Normalverteilung (8) ab. Mittelwert $\mu_{s_\nu^2}$ und Streuung $\sigma_{s_\nu^2}$ der Größen $s_\nu^2$ hängen mit den Parametern $\mu$ und $\sigma$

der Grundgesamtheit durch die Formeln

$$\mu_{s_\nu^2} = \lim_{m\to\infty} \frac{1}{m} \sum_{\nu=1}^{m} s_\nu^2 = \lim_{m\to\infty} \frac{1}{m} \sum_{\nu=1}^{m} \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_{\nu i} - \bar{x}_\nu)^2 = \sigma^2, \tag{15}$$

$$\sigma^2_{s_\nu^2} = \lim_{m\to\infty} \frac{1}{m-1} \sum_{\nu=1}^{m} (s_\nu^2 - \sigma^2)^2 = \sigma^2 \sqrt{\frac{2}{n-1}} \tag{16}$$

zusammen.

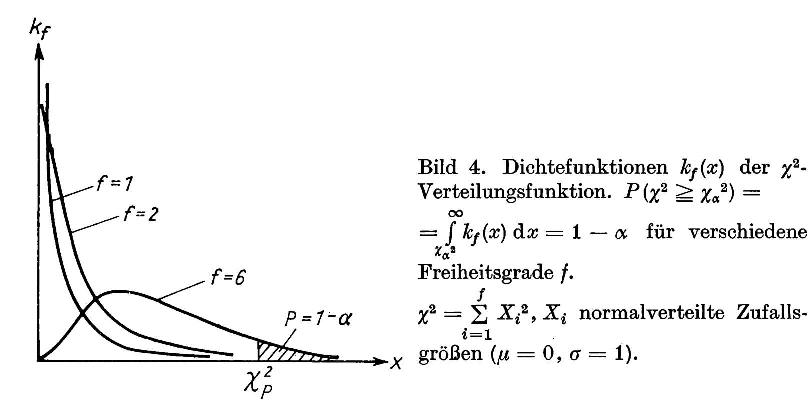



Bild 4. Dichtefunktionen $k_f(x)$ der $\chi^2$-Verteilungsfunktion. $P(\chi^2 \geqq \chi_\alpha^2) = \int_{\chi_\alpha^2}^{\infty} k_f(x)\,\mathrm{d}x = 1 - \alpha$ für verschiedene Freiheitsgrade $f$.
$\chi^2 = \sum_{i=1}^{f} X_i^2$, $X_i$ normalverteilte Zufallsgrößen ($\mu = 0$, $\sigma = 1$).

Es bezeichne $Z$ eine Zufallsgröße aus einer normierten Normalverteilung. $V$ gebe eine Zufallsgröße aus einer $\chi^2$-verteilten Grundgesamtheit an. $f = n - 1$ sei der Freiheitsgrad der $\chi$-verteilten Größen. Bildet man hieraus den Quotienten

$$t = \frac{Z}{\sqrt{\frac{V}{f}}}, \tag{17}$$

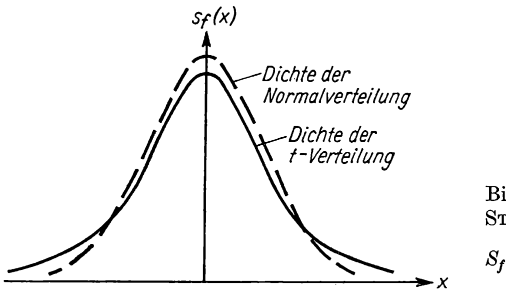



Bild 5. Dichte $s_f(x)$ einer STUDENTschen $t$-Verteilung $S_f(x_0) = \int_{-\alpha}^{x_0} s_f(x)\,\mathrm{d}x$.

so erhält man für die Größen $t$ ein Verteilungsgesetz, das als **Studentsche $t$-Verteilung** mit $f$ Freiheitsgraden bezeichnet wird (s. Bild 5). Dabei ist vorauszusetzen, daß die Größen $V$ und $Z$ unabhängig voneinander sind. Um aus einer Stichprobe das **Konfi-**

**denzintervall** des Mittelwertes $\mu$ der Normalverteilung abzuschätzen, setzt man

$$Z = \frac{\bar{x}_\nu - \mu_{\bar{x}_\nu}}{\sigma_{\bar{x}_\nu}} = \frac{\bar{x}_\nu - \mu}{\frac{\sigma}{\sqrt{n}}}, \qquad V = \frac{(n-1)s_\nu^2}{\sigma^2}. \tag{18}$$

Der Freiheitsgrad $f = n - 1$ ist durch den Umfang $n$ der betrachteten Stichproben $S_\nu$ festgelegt. Aus den Verteilungsfunktionen der $t$-Verteilung läßt sich die Wahrscheinlichkeit $P = 1 - \alpha$ bestimmen, eine Stichprobe $S$ mit einem Wert $t$ zu erhalten, der sich innerhalb des Intervalles

$$-t_\alpha < |t| = \left| \frac{Z}{\sqrt{\frac{V}{f}}} \right| = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} < t_\alpha \tag{19}$$

befindet, dessen Betrag also unterhalb einer Schranke $t_\alpha$ liegt. In Tafel 3 wurden für verschiedene Risikowahrscheinlichkeiten $\alpha$ und für verschiedene Freiheitsgrade $f = n - 1$ die Werte $t_\alpha$ tabelliert. Mit einem Risiko $\alpha$ folgt damit aus den Stichprobenwerten $\bar{x}$ und $s$: Der Mittelwert $\mu$ liegt im Konfidenzintervall

$$\boxed{\bar{x} - \frac{s t_\alpha}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{s t_\alpha}{\sqrt{n}}}. \tag{20}$$

Wurde der gesuchte Verteilungsparameter $\mu$ durch den Mittelwert $\bar{x}$ der Stichprobe genau getroffen, so gibt $\alpha$ die Wahrscheinlichkeit an, in nachfolgenden Stichproben einen Mittelwert außerhalb des Konfidenzintervalles zu erhalten.

Die **Konfidenzabschätzung der Streuung** erfolgt nach der Theorie $\chi^2$-verteilter Größen. Zu einer vorgegebenen Risikowahrscheinlichkeit $\alpha$ lassen sich danach stets zwei Zahlen $\chi^2_{\frac{\alpha}{2}, n-1}$ und $\chi^2_{1-\frac{\alpha}{2}, n-1}$ derart festlegen, daß die beiden Gleichungen

$$P\left(\chi^2 \leqq \chi^2_{\frac{\alpha}{2}, n-1}\right) = \frac{\alpha}{2}, \qquad P\left(\chi^2 \leqq \chi^2_{1-\frac{\alpha}{2}, n-1}\right) = 1 - \frac{\alpha}{2} \tag{21}$$

erfüllt sind. Hieraus ergeben sich zwei Koeffizienten $L_1$ und $L_2$, die das **Konfidenzintervall der Streuung**

$$\boxed{L_1 s < \sigma < L_2 s} \tag{22}$$

mit einer nach beiden Seiten gleichen Risikowahrscheinlichkeit abgrenzen. Die Koeffizienten $L_1$ und $L_2$ sind mit der $\chi^2$-Verteilung durch

$$L_1 = \sqrt{\frac{n-1}{\chi^2_{1-\frac{\alpha}{2}, n-1}}}, \qquad L_2 = \sqrt{\frac{n-1}{\chi^2_{\frac{\alpha}{2}, n-1}}} \tag{22a}$$

verknüpft.

In Tafel 4 sind die Koeffizienten $L_1$ und $L_2$ für verschiedene Freiheitsgrade $n - 1$ und für verschiedene Sicherheitswahrscheinlichkeiten $1 - \alpha$ tabelliert.



## Probleme

### 1.2.1. Mittelwert und Streuung einer Grundgesamtheit

Die Messung der Temperatur ergibt zu einem bestimmten Zeitpunkt an den verschiedenen Meßplätzen die folgenden Werte: 10,2 °C, 12,4 °C, 14,5 °C, 13,6 °C, 11,4 °C, 10,8 °C.
Berechnen Sie den Mittelwert und die Streuung.

**Lösung**

Die Grundgesamtheit besteht aus 6 Meßwerten. Mittelwert $\mu$ und Streuung $\sigma$ sind durch

$$\mu = \sum_{i=1}^{n} p_i x_i, \qquad \sigma^2 = \sum_{i=1}^{n} p_i (x_i - \mu)^2$$

definiert. Im vorliegenden Fall sind die einzelnen Messungen gleichberechtigt. Wir setzen daher die Wahrscheinlichkeit $p_i$ gleich der relativen Häufigkeit $h_i = 1/n = 1/6$ und erhalten

$$\mu = \sum_{i=1}^{n} h_i x_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{6} x_i = \frac{72{,}9}{6}\ °\mathrm{C} = 12{,}15\ °\mathrm{C}.$$

Für die Streuung folgt

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} h_i (x_i - \mu)^2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \mu)^2} = \sqrt{\frac{13{,}875}{6}}\ °\mathrm{C} = 1{,}52\ °\mathrm{C}.$$

### 1.2.2. Mittelwert und Streuung einer Stichprobe — Aussagen aus der Verteilungsfunktion

Stichproben über den Fremdstoffgehalt eines Industrieabwassers ergeben für die einzelnen Verschmutzungsgrade die Häufigkeit nach Tabelle 2.

Tabelle 2. Verschmutzung eines Industrieabwassers

| Laufende Nummer $i$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fremdstoffgehalt $x_i$ in g l$^{-1}$ | 40 ± 5 | 50 ± 5 | 60 ± 5 | 70 ± 5 | 80 ± 5 | 90 ± 5 | 100 ± 5 |
| Häufigkeit $k_i$ | 11 | 48 | 160 | 385 | 246 | 113 | 37 |

Die Verteilungskurve wird durch eine GAUSSsche Normalverteilung genähert. Berechnen Sie die Parameter der GAUSSschen Normalverteilung und ermitteln Sie danach die Häufigkeit der Proben mit einem Fremdstoffgehalt a) größer als 82 g/l, b) kleiner als 54 g/l.

**Lösung**

Wir bestimmen zunächst den Mittelwert des Fremdstoffgehaltes. Die Zahl der insgesamt untersuchten Proben beträgt $n = \sum_{i=1}^{7} k_i = 1000$. Wir erhalten daher die relativen Häufigkeiten $h_i$, indem wir die Häufigkeiten $k_i$ durch $n = 1000$ dividieren. Für den Mittelwert $\bar{x}$ folgt

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{7} k_i x_i = 72{,}94. \tag{1}$$

Das mittlere Schwankungsquadrat ergibt sich aus

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{7} k_i (x_i - \bar{x})^2 = \\ = \frac{1}{999} \sum_{i=1}^{7} k_i (x_i - 72{,}94)^2 = 139{,}70. \tag{2}$$

Hieraus folgt für die Streuung

$$s = 11{,}819.$$

Wir setzen die Parameter der Gaussschen Normalverteilung gleich den errechneten Werten:

$$\mu = 72{,}94, \qquad \sigma = 11{,}819.$$

Die Verteilungsfunktion lautet somit

$$F(x_0) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x_0} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \mathrm{d}x = \\ = \frac{1}{11{,}819\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x_0} \exp\left[-\frac{(x-72{,}94)^2}{279{,}4}\right] \mathrm{d}x. \tag{3}$$

Um den Anteil

$$P(x > x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} \int_{x_0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \mathrm{d}x = 1 - F(x_0) \tag{4}$$

der Proben mit einem Fremdstoffgehalt $x > x_0$ zu bestimmen, transformieren wir mittels

$$z = \frac{x-\mu}{\sigma} \tag{5}$$

auf das normierte Gausssche Normalintegral und erhalten

$$P(x > x_0) = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z_0} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \mathrm{d}z = 1 - \Phi(z_0). \tag{6}$$

Für den Anteil der Proben $x < x_u$ folgt

$$P(x < x_u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} \int_{-\infty}^{x_u} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx = F(x_u) \tag{7}$$

und weiter mittels (5)

$$P(x < x_u) = F(x_u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z_u} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz = \Phi(z_u). \tag{8}$$

Auf Grund der Symmetrie der GAUSSschen Normalverteilung gilt (vgl. Bild 2)

$$\Phi(z_u) + \Phi(-z_u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z_u} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{-z_u} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz = 1. \tag{9}$$

Im Falle eines negativen Wertes $z_u < 0$ ergibt sich $\Phi(z_u)$ aus Tafel 2 mittels

$$\Phi(z_u) = 1 - \Phi(-z_u). \tag{10}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$z_o = \frac{82 - 72{,}94}{11{,}819} = 0{,}767, \qquad z_u = \frac{54 - 72{,}94}{11{,}819} = -0{,}160.$$

Damit erhalten wir aus (6) unter Verwendung von Tafel 2

$$P(x > 82) = 1 - \Phi(0{,}767) = 1 - 0{,}7785 = 0{,}2215$$

und aus (9) in Verbindung mit (10)

$$P(x < 54) = \Phi(-0{,}160) = 1 - \Phi(0{,}160) = 1 - 0{,}5636 = 0{,}4364.$$

Bei 22,15% aller Abwasserproben ist daher mit einem Fremdstoffanteil von über 82 g/l zu rechnen. 43,64% aller Proben weisen nach der Normalverteilung einen Anteil von weniger als 54 g/l auf.

### 1.2.3. Parameter der Normalverteilung — Anteile außerhalb festgelegter Grenzen

Die Untersuchung des Salzgehaltes in Proben mit einem Inhalt von 100 cm³ Lösung ergibt in 30% der Fälle einen Gehalt von mehr als 10,8 g, in 20% der Fälle einen Gehalt von weniger als 8,6 g. Berechnen Sie unter der Voraussetzung, daß eine Normalverteilung vorliegt, den Mittelwert $\mu$ und die Streuung $\sigma$. Geben Sie bei gleichmäßiger Abgrenzung nach beiden Seiten an, innerhalb welchen Bereiches 90% der Proben liegen. Ermitteln Sie den Salzgehalt, unterhalb dessen ein Prozent der Proben liegt. Oberhalb welcher Grenze liegt ein Promille der Proben?

**Lösung**

Die Verteilungsfunktion

$$F(x_o) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} \int_{-\infty}^{x_o} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx \tag{1}$$

gibt den Anteil der Zufallsvariablen $x$ an, für die $x \leqq x_0$ gilt. Um Tafel 2 der normierten Normalverteilung anwenden zu können, transformieren wir

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \tag{2}$$

und erhalten aus (1)

$$\Phi(z_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x_0-\mu}{\sigma}} e^{-\frac{z^2}{2}} \, dz. \tag{3}$$

Indem wir die Symmetrie der GAUSSschen Normalverteilung berücksichtigen, entnehmen wir Tafel 2

$$0{,}70 = \Phi\,(0{,}524), \qquad 0{,}20 = 1 - 0{,}80 = 1 - \Phi(0{,}842) = \Phi(-0{,}842). \tag{4}$$

Wir setzen die ermittelten $z$-Werte

$$z_1 = 0{,}524, \qquad z_2 = -0{,}842$$

und die zugehörigen vorgegebenen $x$-Werte

$$x_1 = 10{,}8, \qquad x_2 = 8{,}6$$

in (2) ein und erhalten die beiden Gleichungen

$$z_i = \frac{x_i - \mu}{\sigma} \qquad (i = 1{,}2), \tag{5}$$

bzw., umgeformt und Zahlen eingesetzt,

$$0{,}524\sigma + \mu = 10{,}8, \qquad -0{,}842\sigma + \mu = 8{,}6. \tag{6}$$

Hieraus folgt für die gesuchten Parameter:

$$\mu = \frac{10{,}8 \cdot 0{,}842 + 8{,}6 \cdot 0{,}524}{1{,}366} = 9{,}956, \tag{7}$$

$$\sigma = \frac{2{,}2}{1{,}366} = 1{,}611. \tag{8}$$

Um zu berechnen, innerhalb welcher Grenzen 90% aller Proben bei gleichmäßiger Abgrenzung nach beiden Seiten liegen, haben wir die Werte $z_u$, $z_o$ zu bestimmen, die zu

$$\Phi(z_u) = 0{,}05, \qquad \Phi(z_o) = 0{,}95 \tag{9}$$

gehören.
Zur Ermittlung des Wertes $z_u$ berücksichtigen wir die Symmetrie der Dichtefunktion und erhalten wie in (1.2.2./10)

$$\Phi(z_u) = 1 - \Phi(-z_u) = 0{,}05, \tag{10}$$

d. h.,

$$\Phi(-z_u) = 1 - 0{,}05 = 0{,}95 = \Phi(z_o). \tag{11}$$

Aus Tafel 2 folgt durch Interpolation

$$z_o = 1{,}645. \tag{12}$$

Damit ergibt sich

$$z_u = -1{,}645.$$

Aus (5) erhalten wir durch Umformung

$$x_o = \mu + \sigma z_o, \qquad x_u = \mu + \sigma z_u \tag{13}$$

und hieraus für die gesuchten Grenzen

$$x_o = 9{,}956 + 1{,}611 \cdot 1{,}645 = 12{,}606,$$
$$x_u = 9{,}956 - 1{,}611 \cdot 1{,}645 = 7{,}306.$$

90% aller Proben weisen einen Salzgehalt zwischen 7,306 g und 12,606 g auf.
Zur Bestimmung $\Phi(z_u) = 0{,}01$ haben wir in Tafel 2 den zu $\Phi(-z_u) = 0{,}99$ gehörenden Wert aufzusuchen und erhalten $z_u = -2{,}326$, woraus sich $x_u = 6{,}205$ ergibt. Ein Prozent aller Proben weist einen Gehalt unter 6,205 g auf. Ebenso folgt aus Tafel 2 $\Phi(z_o) = 0{,}999$ für $z_o = 3{,}1$ und daraus $x_o = 14{,}950$.
Ein Promille aller Proben weist im Falle einer Normalverteilung einen Gehalt über 14,950 g auf.

## 1.2.4. Konfidenzintervalle

Aus einer Fertigungsserie werden 10 Stichproben entnommen und dabei die folgenden Abmessungen festgestellt:

$$x = \{5{,}75\text{ cm};\ 5{,}71\text{ cm};\ 5{,}79\text{ cm};\ 5{,}81\text{ cm};\ 5{,}72\text{ cm};\ 5{,}76\text{ cm};\ 5{,}73\text{ cm};\ 5{,}71\text{ cm};\ 5{,}74\text{ cm};\ 5{,}73\text{ cm}\}.$$

Bestimmen Sie die Konfidenzintervalle des Mittelwertes $\mu$ und der Streuung $\sigma$ unter der Voraussetzung, daß die Abmessungen der Fertigungsserie normalverteilt sind. Für die zu berechnenden Werte wird eine Sicherheit von 90% gefordert. Welche Grenzen ergeben sich, wenn die geforderte Sicherheit 99% beträgt?

### Lösung

Wir bestimmen zunächst den Mittelwert der Stichprobe:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{57{,}45}{10}\text{ cm} = 5{,}745\text{ cm}. \tag{1}$$

Die Streuung der Stichprobe errechnet man gemäß

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{0{,}01005}{9}}\text{ cm} = 0{,}033\text{ cm}. \tag{2}$$

Für den Konfidenzbereich des Parameters $\mu$ ergibt sich auf Grund der STUDENTschen $t$-Verteilung nach (1.2./20)

$$|\bar{x} - \mu| = t(n-1) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}. \tag{3}$$

$t(n-1)$ bedeutet dabei **$t$ als Funktion von $n-1$.**
Im Falle der geforderten Sicherheit von 90% entnehmen wir aus Tafel 3

$$t(9) = 1{,}83.$$

Damit folgt aus (3)

$$|\bar{x} - \mu| = 1{,}83 \cdot \frac{0{,}033}{\sqrt{10}} \text{ cm} = 0{,}019 \text{ cm}. \tag{4}$$

Mit einer Sicherheit von 90% liegt der Mittelwert im Bereich

$$5{,}726 \text{ cm} < \mu < 5{,}764 \text{ cm}. \tag{5}$$

Ist eine Sicherheit von 99% gefordert, so erhalten wir aus Tafel 3 $t(9) = 3{,}25$.
Daraus ergibt sich

$$|\bar{x} - \mu| = 3{,}25 \cdot \frac{0{,}033}{\sqrt{10}} \text{ cm} = 0{,}034 \text{ cm}. \tag{6}$$

Der gesuchte Mittelwert liegt somit mit einer **Sicherheit** von 99% im Bereich

$$5{,}711 \text{ cm} < \mu < 5{,}779 \text{ cm}. \tag{7}$$

Ist $\mu = 5{,}745$ cm die richtige Hypothese, so wird sich bei einer großen Zahl von Kontrollmessungen zu je 10 Versuchen in 99% der Untersuchungen ein Mittelwert im Intervall (7) ergeben. Die Wahrscheinlichkeit, in einer Serie von 10 Versuchen einen Mittelwert außerhalb (7) festzustellen, beträgt ein Prozent (Fehler erster Art). Dagegen muß man bei Festlegung auf das Intervall (5) damit rechnen, daß 10% aller Kontrollserien einen Mittelwert außerhalb der vorgegebenen Grenzen aufweisen, wenn $\mu = 5{,}745$ cm die richtige Hypothese ist.
Zur Bestimmung des **Konfidenzintervalles für den Streuparameter** entnehmen wir im Falle der geforderten Sicherheit von 90% aus Tafel 4

$$L_1 = 0{,}78, \qquad L_2 = 1{,}47$$

und erhalten

$$sL_1 < \sigma < sL_2. \tag{8}$$

Unter Verwendung von (2) ergibt sich

$$0{,}033 \cdot 0{,}78 \text{ cm} < \sigma < 0{,}033 \cdot 1{,}47 \text{ cm}.$$

Daraus folgt für das gesuchte Konfidenzintervall des Streuparameters

$$0{,}026 \text{ cm} < \sigma < 0{,}049 \text{ cm}. \tag{9}$$

Bei der vorausgesetzten Sicherheit von 99% folgt aus Tafel 4

$$L_1 = 0{,}64, \qquad L_2 = 2{,}08$$

und daraus gemäß (8)

$$0{,}021 \text{ cm} < \sigma < 0{,}069 \text{ cm}.$$

### 1.2.5.* Das Risiko bei vorgegebener Länge der Konfidenzintervalle

Die chemische Analyse von Kupferschiefer ergibt bei einer Stichprobe vom Umfang $n = 21$ einen mittleren Prozentsatz an Kupfer von $x = 3{,}31\%$. Als Streuung wird der Wert $s = 0{,}70\%$ berechnet. Mit welcher Sicherheit wird auf die Parameter $\mu$ und $\sigma$ der Normalverteilung geschlossen, wenn das Konfidenzintervall des Mittelwertes $\mu$ die Ausdehnung $0{,}6\%$, das Konfidenzintervall der Streuung $\sigma$ die Ausdehnung $0{,}5\%$ besitzen soll?

**Lösung**

Zwischen dem Mittelwert $\mu$ der Normalverteilung und dem Mittelwert $\bar{x}$ der Stichprobe besteht mit der Risikowahrscheinlichkeit $\alpha$ die Beziehung

$$|\bar{x} - \mu| \leqq t_\alpha(n-1) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}. \tag{1}$$

Das Konfidenzintervall des Mittelwertes hat demzufolge die Länge

$$\Delta l_\mu = 2\,|\bar{x} - \mu| = 2t_\alpha(n-1) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}. \tag{2}$$

Aus (2) ergibt sich für den Funktionswert $t(n-1)$ der STUDENTschen $t$-Verteilung

$$t(n-1) = \frac{\Delta l_\mu}{2s}\sqrt{n}. \tag{3}$$

Mit den vorliegenden Zahlen erhält man

$$t(20) = \frac{0{,}6}{2 \cdot 0{,}7}\sqrt{21} = 1{,}96. \tag{4}$$

Aus Tafel 3 über die $t$-Verteilung entnehmen wir durch Interpolation, daß dem Funktionswert (4) ein Konfidenzniveau

$$1 - \alpha = 93{,}2\%$$

entspricht. Der Mittelwert $\mu$ liegt daher mit einer Sicherheit von $93{,}2\%$ im Konfidenzintervall $3{,}01\% < \mu < 3{,}61\%$.
Die Streuung $\sigma$ liegt innerhalb der Grenzen

$$L_1 s < \sigma < L_2 s. \tag{5}$$

Das Konfidenzintervall der Streuung hat demzufolge die Länge

$$\Delta l_\sigma = (L_2 - L_1)s.$$

Daraus folgt für die Differenz der Koeffizienten $L_1$ und $L_2$

$$\Delta L(n-1) = L_2 - L_1 = \frac{\Delta l_\sigma}{s}. \tag{6}$$

Im vorliegenden Fall ist

$$\Delta L(n-1) = L_2 - L_1 = \frac{0{,}5}{0{,}7} = 0{,}71$$

gefordert. Aus Tafel 4 entnimmt man durch Interpolation, daß

$$L(20) = 0{,}71$$

dem Konfidenzniveau

$$1 - \alpha = P = 97{,}9\%$$

entspricht. Wir interpolieren für dieses Niveau die Koeffizienten $L_1$ und $L_2$ und erhalten aus Tafel 4 die Werte

$$L_1 = 0{,}76, \qquad L_2 = 1{,}47.$$

Damit folgt: Mit einer Sicherheit von 97,9% liegt der Streuparameter $\sigma$ im Intervall

$$0{,}53\% < \sigma < 1{,}03\%.$$

## 1.2.6.* Extrapolation statistischer Aussagen bei veränderten Versuchsbedingungen

Zur Untersuchung der Höhenstrahlung wird in einer Meßsonde die Zahl der Gasentladungen automatisch registriert. Die einzelnen Messungen erfolgen jeweils über einen Zeitraum von 5 Minuten. Dabei zeigt sich das in Tabelle 3 zusammengestellte Ergebnis. Die Verteilung wird durch eine Normalverteilung genähert. Welche Werte ergeben sich für die mittlere Entladungszahl und für die Streuung, bezogen a) auf fünf Minuten, b) auf eine Minute, c) auf eine Stunde? Wie groß sind die Konfidenzintervalle? Die Risikowahrscheinlichkeit beträgt $\alpha = 0{,}01$.

Tabelle 3. Entladungszahlen bei Untersuchung der Höhenstrahlung

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | Laufende Nummer des Zeitintervalles $i$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| II | Zahl der Entladungen $x_i$ | 17 | 14 | 19 | 19 | 17 | 22 | 19 | 13 | 22 | 18 | 16 | 20 |

**Lösung**

Wir berechnen zunächst die mittlere Entladungszahl, bezogen auf 5 Minuten. Es folgt

$$x = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{216}{12} = 18{,}0. \tag{1}$$

Über den Zeitraum von 5 Minuten ergeben sich somit im Mittel 18,0 Entladungen. Für die Streuung der Stichproben, bezogen auf 5 Minuten, erhalten wir

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{86}{11}} = 2{,}80. \tag{2}$$

Nach Tafel 3 gilt für $\alpha = 0{,}01$

$$t(n-1) = t(11) = 3{,}11.$$

Damit folgt unter Verwendung von (2)

$$\frac{t(n-1)\cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{3{,}11 \cdot 2{,}80}{\sqrt{12}} = 2{,}51. \tag{3}$$

Bezogen auf das Zeitintervall von 5 Minuten ergibt sich somit bei einem Risiko von einem Prozent für den Mittelwert der Entladungszahl

$$15{,}49 < \mu < 20{,}51. \tag{4}$$

Im folgenden schätzen wir das Konfidenzintervall der mittleren Entladungszahl für Messungen über eine Minute ab. Hierbei müssen relativ größere Schwankungen auftreten, da sich die einzelnen Abweichungen bei ihrer Summierung über längere Zeiträume ausgleichen.
Die gemessenen Entladungszahlen $x_i$ in Tabelle 3 gehen gemäß

$$x_i = \sum_{j=1}^{m} x_{ij} \qquad (i = 1, \ldots, n) \tag{5}$$

aus der Summierung von jeweils $m = 5$ Messungen über den Zeitraum von je einer Minute hervor. Die Werte dieser Zufallsvariablen $x_{ij}$ sind uns nicht bekannt; wir kennen jedoch ihren Mittelwert

$$\bar{x}_{ij} = \frac{1}{mn} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} x_{ij} = \frac{1}{mn} \sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{1}{m}\,\bar{x}. \tag{6}$$

Im vorliegenden Fall folgt

$$\bar{x}_{ij} = \frac{\bar{x}}{m} = \frac{18{,}0}{5} = 3{,}6$$

als mittlere Entladungszahl je Minute.
Wir definieren

$$\bar{x}_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m} x_{ij} = \frac{x_i}{m} \qquad (i = 1, \ldots, n). \tag{7}$$

Denken wir uns jede der $n = 12$ Messungen in $m = 5$ Messungen zu je einer Minute aufgeteilt, so bedeuten die Größen

$$\bar{x}_i = \frac{x_i}{m} = \frac{x_i}{5}$$

die Mittelwerte dieser $n = 12$ Stichproben vom Umfang $m = 5$. Jede Stichprobe besteht dabei aus Messungen zu je einer Minute. Die Streuung der auf den Zeitraum von $m$ Minuten bezogenen Entladungszahlen $x_i = m\bar{x}_i$ schreibt sich unter Verwendung der auf eine Minute bezogenen Mittelwerte

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 = \frac{m^2}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (\bar{x}_i - \bar{x}_{ij})^2. \tag{8}$$

Als Streuung der auf eine Minute bezogenen Mittelwerte $\bar{x}_i = x_i/m$ definiert man

$$s_{\bar{x}_i} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (\bar{x}_i - \bar{x}_{ij})^2}. \tag{9}$$

Diese Größe ist von der auf $m = 5$ (in Minuten) bezogenen Streuung $s$ zu unterscheiden, deren Zahlenwert in (2) auf Grund der Meßergebnisse nach Tabelle 3 berechnet wurde. Zwischen beiden Größen besteht nach (8) und (9) die Beziehung

$$s_{\bar{x}_i}^2 = \frac{s^2}{m^2}. \tag{10}$$

Nach der Theorie über die Streuung der Mittelwerte $\bar{x}$ einer Normalverteilung in Stichproben vom Umfang $m$ gelten die Formeln

$$\mu_{\bar{x}} = \mu_x, \qquad \sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{m}}. \tag{11}$$

Aus (11) entnehmen wir für die Streuung der auf eine Minute bezogenen Entladungszahlen $x_{ij}$

$$\sigma_{x_{ij}} = \lim_{n\to\infty} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \frac{1}{mn} (x_{ij} - \bar{x}_{ij})^2 = \sqrt{m}\, \sigma_{\bar{x}_i} \tag{12}$$

und schließen daraus unter Verwendung von (10)

$$s_{x_{ij}} = \sqrt{m}\, s_{\bar{x}_i} = \frac{s}{\sqrt{m}}. \tag{13}$$

Als Streuung der auf eine Minute bezogenen Entladungszahlen $x_{ij}$ folgt somit, $s$ aus (2) sowie $m = 5$ eingesetzt,

$$s_{x_{ij}} = \frac{2{,}80}{\sqrt{5}} = 1{,}252.$$

Hiernach ergibt sich

$$t(n-1) \cdot \frac{s_{x_{ij}}}{\sqrt{n}} = 3{,}11 \cdot \frac{1{,}252}{\sqrt{12}} = 1{,}12.$$

Für das Konfidenzintervall der mittleren Entladungszahl je Minute folgt

$$2{,}48 < \mu_{x_{ij}} < 4{,}72.$$

Zur Berechnung der mittleren Entladungszahl $\mu_0$ und des Konfidenzintervalles, bezogen auf eine Meßzeit von einer Stunde, setzt man am einfachsten $m = 5/60 = 1/12$. Aus (6) folgt für die mittlere Entladungszahl je Stunde

$$\mu_0 = \frac{1}{m} \mu \qquad \text{bzw.} \qquad \mu_0 = 12 \cdot 18{,}0 = 216{,}0.$$

Als Streuung ergibt sich aus (13)

$$s_0 = \frac{s}{\sqrt{m}} = \sqrt{12} \cdot 2{,}80 = 9{,}699,$$

woraus folgt

$$t(n-1)\cdot\frac{s_0}{\sqrt{n}}=\frac{3{,}11\cdot 9{,}699}{\sqrt{12}}=8{,}71.$$

Damit erhalten wir das Konfidenzintervall

$$207{,}29<\mu_0<224{,}71.$$

Für die Konfidenzintervalle der Streuwerte entnehmen wir aus Tafel 4 $L_1=0{,}67$, $L_2=1{,}90$. Es ergibt sich damit für Meßintervalle von 5 Minuten

$$1{,}87<\sigma<5{,}32,$$

für Messungen über eine Minute

$$0{,}84<\sigma_{x_{ij}}<2{,}38$$

und für einstündige Messungen

$$6{,}50<\sigma_0<18{,}43.$$



## Aufgaben

A 1.2.1. Die Messung der Temperatur $\vartheta$ von drei Schmelzöfen ergibt die folgenden Werte: $\vartheta=\{880\,°C, 920\,°C, 750\,°C\}$. Berechnen Sie Mittelwert und Streuung.

A 1.2.2. Bei einer Fertigungsserie von Stiften werden die folgenden Längsabmessungen $x$ in cm bestimmt: 1,25, 1,27, 1,22, 1,26, 1,25, 1,29, 1,21. Berechnen Sie Mittelwert und Streuung der Stichprobe.

A 1.2.3. Bei einer normalverteilten Meßserie wird als mittlerer Salzgehalt von Meerwasser ein Wert $\mu=1{,}85\%$ gemessen, die Streuung beträgt $\sigma=0{,}15\%$. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, eine Meßprobe mit einem Salzgehalt von weniger als 1,5% vorzufinden?

A 1.2.4. Untersuchungen über den Kohlenstoffgehalt eines Industriegases ergeben einen Mittelwert von 2,4%. Berechnen Sie die Streuung der Normalverteilung, wenn in 75% aller Fälle die Abweichung vom Mittelwert weniger als 10% des Mittelwertes beträgt.

A 1.2.5. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, in einer Normalverteilung einen Wert außerhalb des Bereiches $\mu\pm 3\sigma$ anzutreffen?

A 1.2.6. Messungen von Trockenbatterien ergeben in 10% aller Fälle eine Spannung über 4,5 V. Dagegen zeigen 15% aller Batterien eine Spannung unterhalb 4,2 V. Berechnen Sie Mittelwert und Streuung unter der Voraussetzung, daß eine Normalverteilung vorliegt. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, a) eine Batterie unterhalb 4 V, b) oberhalb 4,7 V vorzufinden?

A 1.2.7. Eine Meßserie ergibt in 25% aller Fälle einen Wert größer als 9, in 40% aller Fälle einen Wert größer als 7. Berechnen Sie Mittelwert und Streuung der Normalverteilung. Innerhalb welches Bereiches liegen bei gleicher Abgrenzung nach beiden Seiten 99% der Werte?

A 1.2.8. Einer Walzenserie werden drei Stichmuster entnommen und deren Durchmesser bestimmt. Es werden die folgenden Werte gemessen: $d_1 = 8{,}18$ cm, $d_2 = 7{,}88$ cm, $d_3 = 7{,}94$ cm. Berechnen Sie den Mittelwert und die Streuung der Stichprobe. Innerhalb welcher Grenzen liegt der Mittelwert der Serie, wenn eine Sicherheit von 90% gefordert wird, innerhalb welcher Grenzen bei 99% Sicherheit?

A 1.2.9. Bei der Herstellung von Stahllegierungen wird der Kohlenstoffgehalt in verschiedenen Proben gemessen. Es zeigen sich dabei die folgenden Prozentsätze an Kohlenstoff: $x = \{0{,}42\%;\ 0{,}44\%;\ 0{,}47\%;\ 0{,}41\%;\ 0{,}44\%;\ 0{,}43\%;\ 0{,}40\%;\ 0{,}43\%\}$. Berechnen Sie den Mittelwert und die Streuung der Stichprobe. Innerhalb welcher Grenzen liegen Mittelwert und Streuung, wenn eine Sicherheit von 99% gefordert wird, innerhalb welcher Grenzen bei 90% Sicherheit?

A 1.2.10. Eine Stichprobe vom Umfang $n = 60$ ergibt den Mittelwert $\bar{x} = 14{,}51$ und die Streuung $s = 0{,}68$. Berechnen Sie für die Parameter $\mu$ und $\sigma$ der Normalverteilung die Konfidenzintervalle, wenn 90%, 95%, 99% Sicherheit gefordert werden.

A 1.2.11.* Die Untersuchung eines Qualitätspuddeleisens ergibt bei einer Stichprobe vom Umfang $n = 5$ für den Mangangehalt einen Mittelwert von $\bar{x} = 4{,}53\%$. Für die Streuung der Stichprobe wird der Wert $s = 0{,}40\%$ ermittelt. Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit der Angabe, daß im Mittel der Mangangehalt über 4% liegt und daß die Streuung weniger als 1% beträgt.

A 1.2.12.* Zur Kontrolle des Aluminiumgehaltes bei einem Kokillenguß werden aus jeder von 4 gleichen Gußformen 5 Proben entnommen. Für den Aluminiumgehalt in den einzelnen Gußformen ergeben sich als Mittelwerte der jeweils 5 Proben: $\bar{x}_1 = 54{,}6\%$, $\bar{x}_2 = 52{,}4\%$, $\bar{x}_3 = 53{,}5\%$, $\bar{x}_4 = 55{,}1\%$. Berechnen Sie die mittlere Streuung für eine Probe und das Konfidenzintervall des Mittelwertes einer Probe bei einer Risikowahrscheinlichkeit von einem Prozent.

A 1.2.13.* Messungen des elektrischen Widerstandes bei 10 Drähten der Länge $l = 8$ m ergeben folgende Werte in m$\Omega$: 235, 242, 237, 243, 240, 240, 242, 242, 239, 238, 244. Berechnen Sie Mittelwert und Streuung des Widerstandes für Drähte der Länge ein Meter. Welche Konfidenzintervalle ergeben sich bei 1% Risiko?

## 1.3. Prüfung von Hypothesen — Prüfung auf gleichmäßige Verteilung ($\chi^2$-Test) und auf Normalverteilung ($\lambda$-Test) — Prüfung über die Veränderung der Grundgesamtheit ($t$-Test und $F$-Test)

### E Einführung

Nimmt man auf Grund des empirischen Materials ein bestimmtes Verteilungsgesetz an, so gibt der **$\chi^2$-Test** die Möglichkeit zur Prüfung der aufgestellten Hypothesen. Die vorliegende Stichprobe wird in $n$ Klassen unterteilt. $k_i$ gebe den Meßwert einer bestimmten Klasse an; $\varphi_i$ bezeichne den auf Grund der angenommenen Verteilung

zu erwartenden Wert. Dabei gilt $\sum_{i=1}^{n} k_i = N$. Nach dem $\chi^2$-Test muß die Bedingung

$$\boxed{\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(k_i - \varphi_i)^2}{\varphi_i} < \chi_\alpha^2(f)} \tag{1}$$

erfüllt sein, wenn das empirische Material die Hypothese über die vorausgesetzte theoretische Verteilung bestätigen soll. In Tafel 5 finden sich die Werte $\chi_\alpha^2(f)$ für verschiedene Freiheitsgrade $f$ und für verschiedene Risikowahrscheinlichkeiten $\alpha$ tabelliert. Die Zahl der Freiheitsgrade $f$ ergibt sich aus der Zahl der Klassen, vermindert um die Zahl der Bestimmungsgrößen, in denen empirische und theoretische Verteilung übereinstimmen müssen. Im allgemeinen sollen die Klassen hinreichend groß sein, so daß Besetzungszahlen über 5 bis 10 auftreten.

**Beispiel 8**

Wird der $\chi^2$-Test zur Prüfung auf **Normalverteilung** angewandt, so müssen empirische und theoretische Verteilung in Gesamtzahl, Mittelwert und Streuung übereinstimmen. Die Zahl der Freiheitsgrade ist daher um drei geringer als die Zahl der Klassen.

Zur Überprüfung speziell auf Normalverteilung wurde von KOLMOGOROV ein als **$\lambda$-Test** bezeichnetes Prüfverfahren entwickelt. Es gebe $h_i$ den Anteil der Meßwerte im Intervall

$$x_i - \Delta x_i \leqq x < x_i + \Delta x_i$$

an. Für den gemessenen Anteil der Werte $x < x_i + \Delta x_i$ ergibt sich daraus

$$P(x < x_i + \Delta x_i) = F_i = \sum_{j \leqq i} h_j = \sum_{j \leqq i} \frac{k_j}{N}. \tag{2}$$

Die theoretische Wahrscheinlichkeit $F_i^*$ folgt aus der normierten Normalverteilung (vgl. 1.2./9):

$$F_i^* = F^*(x_i + \Delta x_i) = \Phi\left(\frac{x_i + \Delta x_i - \mu}{\sigma}\right). \tag{3}$$

Der $\lambda$-Test bestimmt die Größe

$$\boxed{\lambda = \sqrt{N} \max_i |F_i^* - F_i|}\,. \tag{4}$$

Wird ein Risiko $\alpha$ vorgegeben, so existiert eine Zahl $\lambda_\alpha$ derart, daß $\boxed{\lambda < \lambda_\alpha}$ gelten muß, wenn das vorliegende empirische Material durch eine Normalverteilung genähert werden kann. Tafel 6 enthält die Werte $\lambda_\alpha$ für verschiedene Risikowahrscheinlichkeiten $\alpha$.

Die Überprüfung der Parameter zweier Stichproben hat den Zweck festzustellen, ob sich die Grundgesamtheit in der Zeit zwischen den Stichproben verändert hat oder ob die Abweichung der Parameter statistisch bedingt, also zufällig ist.
Zur **Überprüfung der Mittelwerte** wird der **$t$-Test** angewandt. Die Abweichung zweier Mittelwerte aus den Stichproben $S_1$ $(n_1; \bar{x}_1, s_1)$ und $S_2$ $(n_2; \bar{x}_2, s_2)$ wird mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha$ auf **veränderte Versuchsbedingungen** zurückgeführt, wenn die Ungleichung

$$|t| = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 + n_2 - 2}{n_1 + n_2} n_1 n_2} > t_\alpha \qquad (5)$$

erfüllt ist. Die Werte $t_\alpha$ gehen aus Tafel 3 der STUDENTschen $t$-Verteilung hervor. Im entgegengesetzten Fall $|t| < t_\alpha$ kann die Hypothese zufallsbedingter Abweichungen aus der Überprüfung der Mittelwerte nicht abgelehnt werden. Es verbleibt dann noch die Untersuchung der Streuwerte.
In vielen Fällen ist die Änderung der Grundgesamtheit, z. B. die Verbesserung der Qualität einer Fertigungsserie, gar nicht auf die Veränderung des Mittelwertes, sondern auf die Herabsetzung der Streuung gerichtet. Um aus der **Streuung** zu prüfen, ob die Grundgesamtheit sich verändert hat oder ob Abweichungen auf statistische Schwankungen zurückzuführen sind, wird der **$F$-Test** von FISHER angewandt. Aus den beiden Streuquadraten $s_1^2$ und $s_2^2$ bildet man den Quotienten derart, daß der kleinere Wert im Nenner steht. Die Abweichung beider Größen wird unter Zulassung eines Risikos $\alpha$ auf eine Veränderung der Grundgesamtheit $G$ zurückgeführt, wenn die Ungleichung

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} > F_\alpha(f_1, f_2) > 1 \qquad (6)$$

besteht. $f_1 = n_1 - 1$ und $f_2 = n_2 - 1$ bezeichnen die Freiheitsgrade der beiden Stichproben. In Tafel 7 wurden die Schranken $F_\alpha(f_1, f_2)$ für verschiedene Irrtumswahrscheinlichkeiten tabelliert.



## Probleme

### 1.3.1. $\chi^2$-Anpassungstest für spezielle Verteilung

Untersuchungen über die Reißdehnung von Glasfasern zeigen das Ergebnis nach Tabelle 4a.

Tabelle 4a. Reißdehnung von Glasfasern. Länge $l = 100$ cm

| I Laufende Nummer $i$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| II Reißdehnung $\Delta l \pm 0{,}05$ cm | 2,0 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,4 | 2,5 | 2,6 | 2,7 | 2,8 | 2,9 |
| III Anzahl der Fasern $k_i$ | 2 | 14 | 20 | 25 | 36 | 37 | 28 | 20 | 12 | 6 |

Prüfen Sie, ob diese Verteilung als linear veränderliche Verteilung entsprechend Bild 6 aufgefaßt werden kann. Das Risiko der Aussage darf nicht größer als 0,01 sein, d. h., die Sicherheit der Aussage soll über 99% betragen.

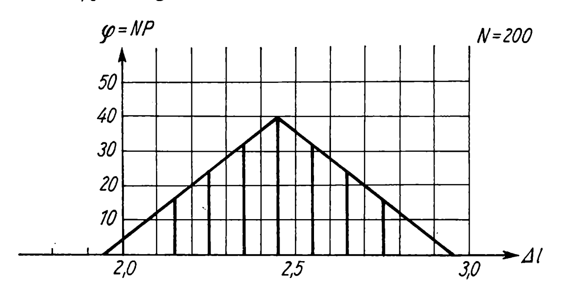



Bild 6. Reißdehnung von Glasfasern. Erwartungswert $\varphi$ in Abhängigkeit von der Reißdehnung $\Delta l$.

**Lösung**

Wir wenden den $\chi^2$-Test an. Die Gesamtzahl der Fasern beträgt

$$\sum_{i=1}^{n} k_i = N = 200.$$

Um hinreichend große Besetzungszahlen zu erhalten, fassen wir die Klassen 1 und 2 zu einer Klasse zusammen. Ebenso verfahren wir mit den Klassen 9 und 10. Nach dem vorausgesetzten Verteilungsgesetz ergeben sich die in Zeile IV der Tabelle 4b aufgeführten Wahrscheinlichkeiten $P_i$. Den zu erwartenden Meßwert $\varphi_i = NP_i$ erhält man daraus durch Multiplikation mit $N = 200$ (Zeile V).

Tabelle 4b

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | Laufende Nummer $i$ | 1/2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9/10 |
| IV | Wahrscheinlichkeit $P_i$ | 0,08 | 0,10 | 0,14 | 0,18 | 0,18 | 0,14 | 0,10 | 0,08 |
| V | $\varphi_i = NP_i$ | 16 | 20 | 28 | 36 | 36 | 28 | 20 | 16 |
| VI | Meßwert $k_i$ | 16 | 20 | 25 | 36 | 37 | 28 | 20 | 18 |
| VII | $\frac{(k_i - \varphi_i)^2}{\varphi_i}$ | 0 | 0 | 0,32 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0,25 |

In Zeile VI sind noch einmal die gemessenen Werte $k_i$ unter Berücksichtigung der neuen Klassenfestsetzung aufgeführt.
Die einzelnen Summanden der Summe

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(k_i - \varphi_i)^2}{\varphi_i} = \sum_i \frac{(k_i - NP_i)^2}{NP_i}$$

sind in Zeile VII eingetragen. Addieren wir die einzelnen Zahlen, so ergibt sich

$$\chi^2 = 0{,}60.$$

Als Zahl der Freiheitsgrade haben wir $f = n - 2 = 6$ einzusetzen. Aus Tafel 5 folgt bei einem Risiko von einem Prozent

$$\chi^2_{0,01}(6) = 0{,}872.$$

Es gilt somit

$$\chi^2 = 0{,}60 < 0{,}872 = \chi^2_{0,01}(6).$$

Die Hypothese linear veränderlicher Verteilung wird somit bestätigt, wenn man die Randklassen in der angegebenen Weise zusammenfaßt, so daß hinreichend große Besetzungszahlen auftreten. Betrachtet man die Randklassen $i = 1$ und $i = 10$ getrennt von den Nachbarklassen, so ergibt der $\chi^2$-Test $\chi^2 = 2{,}68 > 1{,}65 = \chi^2_{0,01}(8)$.
Auf Grund der Randstörungen wäre danach die Hypothese linearer Veränderlichkeit abzulehnen.
Zusammenfassend ergibt somit der Test: Mit Ausnahme der Randzonen, für die sich wegen der geringen Besetzungszahlen keine genaue Aussage machen läßt, wird die Hypothese einer linearen Verteilung entsprechend Bild 6 bestätigt.

### 1.3.2.* $\lambda$-Test zur Prüfung einer umfangreichen Stichprobe auf Normalverteilung

Einem Sortiment Kugeln wird eine umfangreiche Stichprobe entnommen. Der Sollwert des Kugeldurchmessers beträgt $x_0 = 20{,}00$ mm. Die automatische Aussortierung und Abzählung der Kugeln zeigt das in Tabelle 5a zusammengestellte Ergebnis.

Tabelle 5a. Sortiment eines Kugellagers

| I<br>Klasse<br>$i$ | II<br>Durchmesser in mm<br>$x_i \pm 0{,}01$ | III<br>Abweichung vom Sollwert in mm<br>$(x_i - x_0) \pm 0{,}01$ | IV<br>Häufigkeit<br>$k_i$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 19,90 | −0,10 | 0 |
| 2 | 19,92 | −0,08 | 1 |
| 3 | 19,94 | −0,06 | 2 |
| 4 | 19,96 | −0,04 | 5 |
| 5 | 19,98 | −0,02 | 14 |
| 6 | 20,00 | 0 | 24 |
| 7 | 20,02 | 0,02 | 28 |
| 8 | 20,04 | 0,04 | 23 |
| 9 | 20,06 | 0,06 | 16 |
| 10 | 20,08 | 0,08 | 6 |
| 11 | 20,10 | 0,10 | 1 |
| 12 | 20,12 | 0,12 | 0 |

Untersuchen Sie, ob die vorgelegte Verteilung als Normalverteilung anzusehen ist, und berechnen Sie das Konfidenzintervall des Mittelwertes und der Streuung, wenn für die Angaben eine Sicherheit von 99% gefordert wird.

#### Lösung

Die Gesamtzahl der untersuchten Kugeln beträgt nach Tabelle 5a

$$N = \sum_{i=1}^{n} k_i = \sum_{i=1}^{12} k_i = 120.$$

Wir bestimmen zunächst den Mittelwert der Stichprobe

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{n} k_i x_i = \sum_{i=1}^{n} \frac{k_i x_i}{N}.$$

Zu diesem Zwecke multiplizieren wir die für jede Klasse in Spalte III angegebene Abweichung $x_i - x_0$ mit der Häufigkeit $k_i$ (Spalte IV). Das Ergebnis zeigt Spalte V in Tabelle 5b. Wir addieren die einzelnen Produkte in Spalte V und erhalten nach Division durch die Gesamtzahl $N = 120$

$$\sum_{i=1}^{12} \frac{k_i(x_i - x_0)}{N} = \sum_{i=1}^{n} k_i(x_i - x_0) = \bar{x} - x_0.$$

Tabelle 5b

| I | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|
| $i$ | $k_i$ | $(x_i - x_0)k_i$ in mm | $x_i - \bar{x}$ in mm | $(x_i - \bar{x})^2 k_i$ in mm² |
| 1 | 0 | 0 | 0,1195 | 0 |
| 2 | 1 | −0,08 | 0,0995 | 0,0099 |
| 3 | 2 | −0,12 | 0,0795 | 0,0126 |
| 4 | 5 | −0,20 | 0,0595 | 0,0177 |
| 5 | 14 | −0,28 | 0,0395 | 0,0218 |
| 6 | 24 | 0 | 0,0195 | 0,0091 |
| 7 | 28 | 0,56 | −0,0005 | 0,0000 |
| 8 | 23 | 0,92 | −0,0205 | 0,0097 |
| 9 | 16 | 0,96 | −0,0405 | 0,0262 |
| 10 | 6 | 0,48 | −0,0605 | 0,0220 |
| 11 | 1 | 0,10 | −0,0805 | 0,0065 |
| 12 | 0 | 0 | −0,1005 | 0 |

Mit den vorliegenden Zahlen folgt

$$\bar{x} - x_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n} k_i(x_i - x_0) = \frac{2{,}34}{120}\ \text{mm} = 0{,}0195\ \text{mm}.$$

Der Mittelwert

$$\bar{x} = x_0 + 0{,}0195\ \text{mm} = 20{,}0195\ \text{mm}$$

weicht also um fast 0,02 mm vom Sollwert $x_0 = 20{,}00$ mm ab. Zur Bestimmung der Streuung $s$ berechnen wir in Spalte VI zunächst die Differenz zwischen dem Klassenmittel $x_i$ und dem Mittelwert $\bar{x}$ der Stichprobe, quadrieren und multiplizieren den errechneten Wert mit der in Spalte IV stehenden Häufigkeit $k_i$. Das Ergebnis ist in Spalte VII eingetragen. Als Summe folgt

$$\sum_{i=1}^{12} k_i(x_i - \bar{x})^2 = 0{,}1355\ \text{mm}^2$$

und daraus für die zunächst zu berechnende Streuung der Stichprobe

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i}^{12} k_i(x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{0{,}1355}{119}}\ \text{mm} = 0{,}0337\ \text{mm}.$$

Für das Konfidenzintervall des Mittelwertes ergibt sich bei der vorausgesetzten Risikowahrscheinlichkeit $\alpha = 0{,}01$

$$|\bar{x} - \mu| = t(119) \cdot \frac{s}{\sqrt{120}} = 2{,}62 \cdot \frac{0{,}0337}{10{,}95}\ \mathrm{mm} = 0{,}00807\ \mathrm{mm}.$$

Der Mittelwert liegt also im Intervall

$$20{,}011\ \mathrm{mm} < \mu < 20{,}028\ \mathrm{mm}.$$

Zur Berechnung des Konfidenzintervalles der Streuung entnimmt man Tafel 4

$$L_1 = 0{,}87, \qquad L_2 = 1{,}17.$$

Auf Grund der Beziehung $L_1 s < \sigma < L_2 s$ folgt hieraus

$$0{,}87 \cdot 0{,}0337\ \mathrm{mm} < \sigma < 1{,}17 \cdot 0{,}0337\ \mathrm{mm}.$$

Es gilt somit

$$0{,}0293\ \mathrm{mm} < \sigma < 0{,}0395\ \mathrm{mm}.$$

Trotz der großen Meßzahl $N = 120$ beträgt die Länge des Konfidenzintervalles noch immer rund ein Viertel des Wertes der Streuung.

Zur Prüfung, ob die vorgelegte Verteilung als Normalverteilung angesehen werden kann, haben wir nach dem **$\lambda$-Test** von Kolmogorov zu untersuchen, ob die Beziehung

$$\sqrt{N} \max |F_i - F_i^*| < \lambda_\alpha$$

erfüllt ist. Dabei gibt $F_i = F(x_i + \Delta x)$ die gemessene Verteilungsfunktion, $F_i^* = F^*(x_i + \Delta x)$ die theoretische Verteilungsfunktion an. Der Parameter $\lambda_\alpha$ ist Tafel 6 zu entnehmen. Für das festgelegte Risiko von einem Prozent folgt $\lambda_\alpha = 0{,}44$.

Wir ermitteln zunächst die Werte der theoretischen Verteilungsfunktion. Hierzu nehmen wir mittels

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

eine Transformation auf die normierte Normalverteilung vor. Bei der Bestimmung der Verteilungsfunktion haben wir uns auf die rechten Intervallgrenzen zu beziehen. Bezeichnet $2\Delta x$ die Intervallänge, so sind also die Werte

$$z_i = \frac{x_i + \Delta x - \mu}{\sigma}$$

zu bestimmen. Unter Verwendung der abgeschätzten Parameter

$$\mu = 20{,}0195\ \mathrm{mm}, \qquad \sigma = 0{,}0337\ \mathrm{mm}$$

und des Wertes $\Delta x = 0{,}01$ mm ergeben sich die in Spalte VIII, Tabelle 5c, zusammengestellten Größen. Aus Tafel 2 entnehmen wir die zugehörigen Größen $F_i^* = \Phi(z_i)$ der normierten Verteilungsfunktion (s. Spalte IX). In Spalte X wurde die nach Spalte IV, Tabelle 5a, zu bestimmende Größe

$$\sum_{j \leq i} k_j = N F_i$$

eingetragen, Spalte XI enthält die hieraus bestimmte, gemessene Verteilungsfunktion $F_i$. Spalte XII gibt den Absolutbetrag der Differenz zwischen der gemessenen und der berechneten Verteilungsfunktion an. Man entnimmt

$$\max |F_i - F_i^*| = 0{,}010.$$

Hieraus folgt

$$\sqrt{N} \max |F_i - F_i^*| = 10{,}95 \cdot 0{,}010 = 0{,}1095.$$

Dieser Wert ist kleiner als der vorgegebene Parameter $\lambda_\alpha = \lambda_{0,01} = 0{,}44$. Man kann hiernach die vorgelegte Verteilung als Normalverteilung ansehen.

Tabelle 5c

| I<br>$i$ | II<br>$x_i$<br>in mm | VIII<br>$z_i$ | IX<br>$F_i^* = \Phi(z_i)$ | X<br>$NF_i = \sum_{j \leq i} k_j$ | XI<br>$F_i$ | XII<br>$\|F_i - F_i^*\|$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 19,90 | −3,25 | 0,001 | 0 | 0 | 0,001 |
| 2 | 19,92 | −2,66 | 0,004 | 1 | 0,008 | 0,004 |
| 3 | 19,94 | −1,07 | 0,019 | 3 | 0,025 | 0,006 |
| 4 | 19,96 | −1,46 | 0,072 | 8 | 0,067 | 0,005 |
| 5 | 19,98 | −0,87 | 0,192 | 22 | 0,183 | 0,009 |
| 6 | 20,00 | −0,28 | 0,390 | 46 | 0,383 | 0,007 |
| 7 | 20,02 | 0,31 | 0,622 | 74 | 0,617 | 0,005 |
| 8 | 20,04 | 0,90 | 0,816 | 97 | 0,808 | 0,008 |
| 9 | 20,06 | 1,50 | 0,933 | 113 | 0,942 | 0,009 |
| 10 | 20,08 | 2,09 | 0,982 | 119 | 0,992 | 0,010 |
| 11 | 20,10 | 2,69 | 0,996 | 120 | 1,000 | 0,004 |
| 12 | 20,12 | 3,28 | 0,999 | 120 | 1,000 | 0,001 |

## 1.3.3. Test über die Mittelwerte von Stichproben

Aus einem Messingguß wird eine Stichprobe entnommen. Sie ergibt die folgenden Prozentsätze für den Kupfergehalt:

$$x_1 = \{63{,}6\%;\ 65{,}0\%;\ 64{,}1\%;\ 64{,}4\%;\ 63{,}3\%;\ 64{,}5\%;\ 65{,}7\%;\ 64{,}6\%\}.$$

Einem zweiten Guß wird ebenfalls eine Stichprobe entnommen, wobei sich die folgenden Werte für den Kupfergehalt ergeben:

$$x_2 = \{65{,}2\%;\ 63{,}9\%;\ 65{,}7\%;\ 64{,}4\%;\ 66{,}0\%;\ 64{,}8\%\}.$$

Es ist zu prüfen, ob sich die Mittelwerte beider Stichproben prinzipiell unterscheiden, oder ob die Abweichungen zufallsbedingt sind. Die Sicherheit der Aussage betrage 99%.

### Lösung

Wir setzen zunächst voraus, daß die beiden Stichproben vom Umfang $n_1$ bzw. $n_2$ mit den Mittelwerten $\bar{x}_1$ bzw. $\bar{x}_2$ und den Streuungen $s_1$ bzw. $s_2$ der gleichen normalverteilten Grundgesamtheit $G$ entstammen. Bei wiederholten Stichproben $S_{1\nu}$ und $S_{2\nu}$ müssen daher die Mittelwerte $\bar{x}_{1\nu}$ und

$\bar{x}_{2\nu}$ ebenfalls normalverteilt sein. Das gleiche gilt für die Differenzen

$$\bar{x}_\nu = \bar{x}_{1\nu} - \bar{x}_{2\nu}, \tag{1}$$

die einer normalverteilten Zufallsgröße mit dem Mittelwert

$$\mu_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2} = 0$$

angehören müssen. Für das Streuquadrat dieser Verteilung folgt

$$\sigma^2_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2} = \lim_{m \to \infty} \frac{1}{m-1} \sum_{\nu=1}^{m} [(\bar{x}_{1\nu} - \bar{x}_{2\nu}) - (\mu_1 - \mu_2)]^2. \tag{2}$$

Wir formen die Klammer um und multiplizieren aus. Damit ergibt sich

$$[(\bar{x}_{1\nu} - \bar{x}_{2\nu}) - (\mu_1 - \mu_2)]^2 = [(\bar{x}_{1\nu} - \mu_1) - (\bar{x}_{2\nu} - \mu_2)]^2 =$$
$$= (\bar{x}_{1\nu} - \mu_1)^2 + (\bar{x}_{2\nu} - \mu_2)^2 - 2(\bar{x}_{1\nu} - \mu_1)(\bar{x}_{2\nu} - \mu_2).$$

Die Stichprobenmittelwerte $\bar{x}_{1\nu}$ und $\bar{x}_{2\nu}$ sind voneinander unabhängig. Das gleiche gilt für die Differenzen $\bar{x}_{1\nu} - \mu_1$ und $\bar{x}_{2\nu} - \mu_2$, d. h., auch die Abweichungen der Stichprobenmittelwerte $\bar{x}_{1\nu}$ und $\bar{x}_{2\nu}$ von den Mittelwerten $\mu_1$ und $\mu_2$ sind voneinander unabhängig. Daher gleichen sich die Schwankungen der Stichprobenmittelwerte um die Mittelwerte derart aus, daß

$$\lim_{m \to \infty} \frac{1}{m-1} \sum_{\nu=1}^{m} (\bar{x}_{1\nu} - \mu_1)(\bar{x}_{2\nu} - \mu_2) = 0$$

gilt (vgl. 1.4., Korrelationsrechnung). Wir können daher schreiben

$$\sigma^2_{\bar{x}_{1\nu} - \bar{x}_{2\nu}} = \lim_{m \to \infty} \frac{1}{m-1} \sum_{\nu=1}^{m} [(\bar{x}_{1\nu} - \mu_1)^2 + (\bar{x}_{2\nu} - \mu_2)^2] = \sigma_1{}^2 + \sigma_2{}^2.$$

Wenden wir die Gleichung (1.2./13) für die Streuung der Mittelwerte aus Stichproben vom Umfang $n$ an, so erhalten wir schließlich

$$\sigma^2_{\bar{x}_{1\nu} - \bar{x}_{2\nu}} = \sigma_1{}^2 + \sigma_2{}^2 = \sigma^2 \left(\frac{1}{n_1{}^2} + \frac{1}{n_2{}^2}\right). \tag{3}$$

Die Größe

$$Z = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sigma_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sigma \sqrt{\dfrac{1}{n_1{}^2} + \dfrac{1}{n_2{}^2}}} \tag{4}$$

gehört daher einer normierten Normalverteilung an. Ferner ist die Summe

$$U = \frac{(n_1 - 1)s_1{}^2}{\sigma^2} + \frac{(n_2 - 1)s_2{}^2}{\sigma^2} \tag{5}$$

$\chi^2$-verteilt, da jeder der beiden Summanden einer $\chi^2$-Verteilung genügt.
Als Zahl der Freiheitsgrade dieser Verteilung folgt

$$f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2. \tag{6}$$

Für den Ausdruck

$$t = \frac{Z}{\sqrt{\dfrac{U}{f}}} \tag{7}$$

erhalten wir somit eine STUDENTsche $t$-Verteilung vom Freiheitsgrad $f$. Setzen wir (4) bis (6) in (7) ein, so ergibt sich

$$t(f) = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 + n_2 - 2}{n_1 + n_2} n_1 n_2}. \tag{8}$$

Für eine Verteilung von $f = n_1 + n_2 - 2 = 8 + 6 - 2 = 12$ Freiheitsgraden folgt bei der Risikowahrscheinlichkeit $\alpha = 0{,}01$ aus Tafel 3

$$t_\alpha = t_{0,01} = 3{,}06.$$

Soll die Abweichung der beiden Verteilungen zufallsbedingt sein, so muß also für den nach (8) zu errechnenden Wert $t(f)$ gelten

$$t(f) < t_\alpha.$$

Im vorliegenden Fall erhalten wir aus den gegebenen Zahlen

$$\bar{x}_1 = 64{,}4\%, \qquad \bar{x}_2 = 65{,}0\%, \qquad s_1^2 = 0{,}577, \qquad s_2^2 = 0{,}628.$$

Daraus folgt

$$t(f) = \frac{0{,}6}{\sqrt{5 \cdot 0{,}628 + 7 \cdot 0{,}577}} \sqrt{\frac{12}{14} 8 \cdot 6} = 1{,}43.$$

Es gilt also

$$t(f) = 1{,}43 < 3{,}06 = t_{0,01},$$

d. h., der $t$-Test gestattet bei der geforderten Sicherheit von 99% keine Aussage, daß die Abweichung der Mittelwerte auf prinzipiellen Unterschieden beruht. Die Abweichungen können also im Rahmen der normalen Streuung entstanden sein.

## 1.3.4. Test über die Streuung von Stichproben

Es ist zu untersuchen, ob im vorangegangenen Beispiel 1.3.3. auch auf Grund der Streuung beide Stichproben der gleichen Normalverteilung zuzuordnen sind. Das Risiko der Aussage betrage 1%.

### Lösung

Die erste Stichprobe hatte den Umfang $n_1 = 8$, den Mittelwert $\bar{x}_1 = 64{,}4$, das Streuquadrat $s_1^2 = 0{,}577$. Für die zweite Stichprobe mit $n_2 = 6$ ergab sich $\bar{x}_2 = 65{,}0$, $s_2^2 = 0{,}628$. Die Mittelwerte sind für den $F$-Test von FISHER nicht von Interesse.
Zur Prüfung der Hypothese $\sigma_1 = \sigma_2$ bilden wir das Verhältnis

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} = \frac{0{,}628}{0{,}577} = 1{,}09.$$

Aus Tafel 7 über die $F$-Verteilung entnehmen wir für das Risiko $\alpha = 0{,}01$ im Falle der Freiheitsgrade $f_1 = n_1 - 1 = 7$ und $f_2 = n_2 - 1 = 5$

$$F_{0,01}(5; 7) = 7{,}46.$$

Es gilt somit

$$F = 1{,}09 < F_{0,01}(5;7) = 7{,}46.$$

Die Hypothese, daß beide Stichproben der gleichen Normalverteilung zuzuordnen sind, ist somit auch nach Vergleich der Streuwerte nicht abzulehnen.

## 1.3.5. Statistischer Vergleich der Genauigkeit verschiedener Meßverfahren

Eine langjährige Untersuchungsmethode über das Auftreten eines radioaktiven Nuklids ergibt einen Mittelwert von 0,104%. Die Streuung der einzelnen Proben beträgt 0,017%. Es wird ein neues Meßverfahren eingeführt, das in $n = 17$ Versuchen den gleichen Mittelwert, jedoch eine Streuung 0,043% ergibt. Untersuchen Sie, ob dieser Unterschied auf Zufall zurückzuführen ist oder ob das zweite Verfahren eine genauere Analyse ermöglicht. Für das Risiko wird ein Wert kleiner als 0,005 gefordert.

**Lösung**

Wir bilden

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} = \left(\frac{0{,}043}{0{,}077}\right)^2 = 6{,}40.$$

Aus Tafel 7 entnehmen wir für das Risiko $\alpha = 0{,}005$

$$F_{0,005}(16;\infty) = 1{,}64.$$

Es gilt somit $F > F_{0,005}$.
Mit einem Risiko von weniger als 0,5% kann gesagt werden, daß das neue Meßverfahren die Grundgesamtheit $G$ genauer ermittelt, d. h. genauere Angaben über den Anteil des radioaktiven Isotops ermöglicht.



## Aufgaben

A 1.3.1. Untersuchungen über die Schwankung der Netzspannung zeigen das Ergebnis nach Tabelle 6.

Tabelle 6. Spannungsverlauf

| Uhrzeit | $0^{00}$ | $3^{00}$ | $6^{00}$ | $9^{00}$ | $12^{00}$ | $15^{00}$ | $18^{00}$ | $21^{00}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Spannung in V | 210 | 205 | 195 | 200 | 210 | 220 | 190 | 210 |

Stellen Sie fest, ob diese Verteilung bei einem Risiko von 0,10 als gleichmäßig anzusehen ist.

A 1.3.2. Untersuchungen über das Reißen von Bändern an Maschinen ergeben an einem Tag für die einzelnen Maschinen folgende Werte:

14, 17, 15, 18, 17, 15, 18, 15, 14, 17.

Untersuchen Sie, ob diese Verteilung nach dem $\chi^2$-Test als gleichmäßig angesehen werden kann.

A 1.3.3. Härteprüfungen an Schleifringen aus Metallgraphit zeigen folgendes Ergebnis nach Tabelle 7.

Tabelle 7. Härte von Schleifringen

| Härte $x$ in Shore | $11 \pm 1$ | $13 \pm 1$ | $15 \pm 1$ | $17 \pm 1$ | $19 \pm 1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Häufigkeit $k$ | 41 | 48 | 51 | 53 | 57 |

a) Untersuchen Sie mit dem $\chi^2$-Test, ob diese Verteilung als gleichmäßig angesehen werden kann. b) Untersuchen Sie die Gültigkeit der Näherung $k = 2x + 20$. c) Nähern Sie nach der Methode der kleinsten Quadrate und wenden Sie auf das Ergebnis den $\chi^2$-Test an.

A 1.3.4.* Einer Fertigungsserie wird eine Stichprobe vom Umfang $n = 41$ entnommen. Gegenüber der Sollabmessung $x_0 = 10{,}0$ mm werden die Differenzen nach Tabelle 8 festgestellt.

Tabelle 8. Abweichungen vom Sollwert

| Klasse $i$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Differenz ($\Delta \pm 0{,}05$) mm | $-0{,}3$ | $-0{,}2$ | $-0{,}1$ | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| Häufigkeit $k_i$ | 1 | 4 | 8 | 16 | 7 | 3 | 2 |

Prüfen Sie, von welchem Risiko an diese Verteilung als Normalverteilung behandelt werden kann.

A 1.3.5.* Die Untersuchung der Reichweite einer ionisierenden Strahlung ergibt einen Mittelwert von 6 cm bei einer Streuung von 1 cm. Insgesamt werden 100 Messungen vorgenommen. Es ergibt sich die Verteilung nach Tabelle 9.

Tabelle 9. Reichweite ionisierender Strahlung

| Reichweite in cm | $<4{,}5$ | $5 \pm 0{,}5$ | $6 \pm 0{,}5$ | $7 \pm 0{,}5$ | $8 \pm 0{,}5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Anteil in % | 10 | 20 | 30 | 25 | 15 |

Untersuchen Sie, ob diese Verteilung als Normalverteilung anzusehen ist ($\alpha = 0{,}20$).

A 1.3.6. Bei der Herstellung einer Tombaklegierung werden über einen größeren Zeitraum zwei Stichproben entnommen. Die erste besteht aus 4 Proben. Für den Kupfergehalt ergibt sich der Mittelwert $\bar{x}_1 = 71{,}4\%$, die Streuung beträgt $s_1 = 1{,}6\%$. Die zweite enthält 5 Proben, wobei der Mittelwert $\bar{x}_2 = 74{,}3\%$, die Streuung $s_2 = 1{,}0\%$ beträgt. Untersuchen Sie, ob der Unterschied auf veränderte Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Für die Angabe wird eine Sicherheit von 99% gefordert.

A 1.3.7. Eine Stichprobe vom Umfang $n_1 = 26$ ergibt bei der Messung des Elastizitätsmoduls von Nickelstählen den Mittelwert $\bar{x}_1 = 20462$ kp/mm². Für die Streuung wird ein Wert $s_1 = 160$ kp/mm² bestimmt. Bei einer zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführten Stichprobe vom Umfang $n_2 = 12$ wird der Mittelwert $\bar{x}_2 = 20280$ kp/mm² und die Streuung $s_2 = 250$ kp/mm² festgestellt. Berechnen Sie, von welcher Risikowahrscheinlichkeit an der Unterschied beider Messungen auf normale Streuung zurückgeführt werden kann.

A 1.3.8. Zwei Meßverfahren werden miteinander verglichen. Das erste liefert in 15 Stichproben den Mittelwert $\bar{x}_1 = 4{,}50$, die Streuung $s_1 = 0{,}35$. Für das zweite ergibt sich in 21 Stichproben der Mittelwert $\bar{x}_2 = 4{,}48$, die Streuung $s_2 = 0{,}87$. Es ist zu entscheiden, ob die Abweichung der Mittelwerte zufällig ist und ob beide Verfahren in ihrer Genauigkeit als gleichwertig anzusehen sind. Das Risiko betrage $\alpha = 0{,}01$.

A 1.3.9. Die Messung der Temperatur eines Stahlzylinders an verschiedenen Punkten wird nach zwei Verfahren durchgeführt. Bei der ersten Methode wird an 5 Punkten, bei der zweiten an 9 Punkten gemessen. Für die Mittelwerte ergibt sich in beiden Fällen die gleiche Größe, jedoch erhält man beim ersten Verfahren eine Streuung $s_1 = 9{,}25\,°\mathrm{C}$, beim zweiten $s_2 = 2{,}15\,°\mathrm{C}$. Es ist zu untersuchen, ob die Unterschiede zufallsbedingt sind oder auf prinzipiellen Unterschieden beruhen.

A 1.3.10. Zur Untersuchung über Lärmbelastung erfolgt stündlich eine Stichprobenmessung. In 10 Messungen ergibt sich dabei ein Mittelwert von 95 db, die Streuung beträgt 10 db. Aus der Daueraufzeichnung der Belastungskurve berechnet man einen Mittelwert von 92,5 db bei einer Streuung von 17 db. Untersuchen Sie, ob die Abweichung im Rahmen der statistischen Streuung liegt. Das Risiko beträgt 1%.

## 1.4. Korrelationsrechnung und Korrelationsanalyse — Methode der kleinsten Quadrate — Regressionsgerade

### E Einführung

Die Korrelationsrechnung untersucht den statistischen Zusammenhang zwischen zwei Zufallsgrößen $X$ und $Y$, z. B. der Luftfeuchtigkeit und dem Luftdruck, der Lärmbelastung und der Zahl der Arbeitsunfälle, dem elektrischen Leitvermögen und der Zahl der Ionisierungsstöße in einem Plasma usw. Bezeichnet $k_{ij}$ die Häufigkeit des Auftretens eines Wertepaares $x_i, y_j$, so geben

$$k_{ix} = \sum_j k_{ij} \qquad \text{bzw.} \qquad k_{yj} = \sum_i k_{ij} \tag{1}$$

die Häufigkeit für das Auftreten eines Wertes $x_i$ bzw. eines Wertes $y_j$ an. Die Gesamtanzahl der Beobachtungen ist durch

$$\sum_i k_{ix} = \sum_j k_{yj} = \sum_{i,j} k_{ij} = n \tag{1a}$$

bestimmt. **Mittelwert** und **Varianz** der Zufallsgrößen $X$ und $Y$ folgen nach den Formeln

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i k_{ix} x_i, \qquad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_j k_{yj} y_j; \tag{2}$$

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i k_{ix} (x_i - \bar{x})^2, \qquad s_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_j k_{yj} (y_j - \bar{y})^2. \tag{3}$$

Als **Kovarianz** der Verteilung zweier Zufallsvariabler $X$ und $Y$ definiert man den Ausdruck

$$\boxed{s_{xy} = \frac{\sum\limits_{i,j} (x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})}{n - 1}}. \tag{4}$$

Die Kovarianz $s_{xy}$ kann auch negative Werte annehmen.
Zur Näherung der Meßwerte $x_i$, $y_j$ durch ein **Polynom $m$-ten Grades**

$$Y = \sum_{\nu=0}^{m} a_\nu x^\nu \tag{5}$$

wendet man am einfachsten die **Methode der kleinsten Quadrate von Gauß an.** Die Koeffizienten $a_\nu$ werden aus der Forderung bestimmt, daß die Summe der Quadrate

$$\sum_i k_{yj}(Y_j - y_j)^2 = \sum_{i,j} k_{ij} \left(\sum_{\nu=0}^{m} a_\nu x_i^\nu - y_j\right)^2 \tag{6}$$

zu einem Minimum wird. Hierzu müssen die $m + 1$ Bedingungsgleichungen

$$\frac{\partial}{\partial a_\mu} \sum_j k_{yj}(Y_j - y_j)^2 = 2 \sum_{i,j} k_{ij} \left(\sum_{\nu=0}^{m} a_\nu x_i^\nu - y_j\right) x_i^\mu = 0$$

$$(\mu = 0, 1, \ldots, m) \tag{7}$$

erfüllt sein, aus denen sich das algebraische Gleichungssystem

$$\sum_{\nu=0}^{m} \sum_{i,j} k_{ij} x_i^{\nu+\mu} a_\nu = \sum_{i,j} k_{ij} x_i^\mu y_j \tag{8}$$

ergibt. In der Ausgleichs- und Näherungsrechnung schreibt man

$$[k_{ij} x_i^\nu y_j^\mu] = \sum_{i,j} k_{ij} x_i^\nu y_j^\mu, \qquad [k_{ij} x_i^\nu] = \sum_{i,j} k_{ij} x_i^\nu, \qquad [x_i^\nu] = \sum_i x_i^\nu. \tag{9}$$

Diese Schreibweise angewandt, folgt als Lösung des Gleichungssystems (8)

$$a_\nu = \frac{\begin{vmatrix} [k_{ij}] & \cdots & [k_{ij} x_i^{\nu-1}] & [k_{ij} y_j] & [k_{ij} x_i^{\nu+1}] & \cdots & [k_{ij} x_i^m] \\ [k_{ij} x_i] & \cdots & [k_{ij} x_i^\nu] & [k_{ij} x_i y_j] & [k_{ij} x_i^{\nu+2}] & \cdots & [k_{ij} x_i^{m+1}] \\ [k_{ij} x_i^2] & \cdots & [k_{ij} x_i^{\nu+1}] & [k_{ij} x_i^2 y_j] & [k_{ij} x_i^{\nu+3}] & \cdots & [k_{ij} x_i^{m+2}] \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ [k_{ij} x_i^m] & \cdots & [k_{ij} x_i^{m+\nu-1}] & [k_{ij} x_i^m y_j] & [k_{ij} x_i^{m+\nu+1}] & \cdots & [k_{ij} x_i^{2m}] \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} [k_{ij}] & \cdots & [k_{ij} x_i^{\nu-1}] & [k_{ij} x_i^\nu] & \cdots & [k_{ij} x_i^m] \\ [k_{ij} x_i] & \cdots & [k_{ij} x_i^\nu] & [k_{ij} x_i^{\nu+1}] & \cdots & [k_{ij} x_i^{m+1}] \\ [k_{ij} x_i^2] & \cdots & [k_{ij} x_i^{\nu+1}] & [k_{ij} x_i^{\nu+2}] & \cdots & [k_{ij} x_i^{m+2}] \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ [k_{ij} x_i^m] & \cdots & [k_{ij} x_i^{m+\nu-1}] & [k_{ij} x_i^{m+\nu}] & \cdots & [k_{ij} x_i^{2m}] \end{vmatrix}} \tag{10}$$

Die Berechnung der Koeffizienten $a_\nu$ ist im allgemeinen sehr langwierig und erfolgt bei Näherungen höheren Grades zweckmäßigerweise mit Hilfe von Rechenautomaten.

Normalerweise wird man zunächst versuchen, das empirische Material durch eine Gerade zu nähern. Hierfür gibt der **Korrelationskoeffizient**

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{[k_{ij}(x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})]}{\sqrt{[k_{ix}(x_i - \bar{x})^2][k_{yj}(y_j - \bar{y})^2]}} \tag{11}$$

ein Maß, der den linearen Zusammenhang der Zufallsgrößen $X$ und $Y$ kennzeichnet. Er ist auf Werte

$$-1 \leqq r \leqq +1 \tag{12}$$

beschränkt (vgl. A 1.4.11.). Im Falle $|r| = 1$ liegen sämtliche Meßwerte $x_i y_j$ auf einer Geraden, die als **Regressionsgerade** bezeichnet wird. Ist $|r| < 1$, so können unter Verwendung einer Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha$ die beiden Zufallsgrößen $X$ und $Y$ als voneinander linear abhängig behandelt werden, wenn die Ungleichung

$$|t| = \frac{|r|}{\sqrt{1 - r^2}} \sqrt{n - 2} > t_\alpha \tag{13}$$

besteht. Die Schranke $t_\alpha$ ist Tafel 3 zu entnehmen.
Bild 7 zeigt den Korrelationskoeffizienten $r$ für verschiedene Verteilungen.

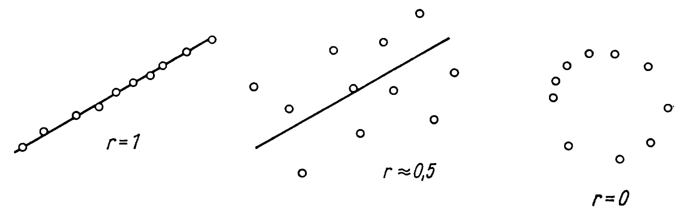



Bild 7. Der Korrelationskoeffizient $r$ für verschiedene Verteilungen.

**Beispiel 9**

Für einen Gebirgsort ergibt die hundertjährige Überlieferung über Schneehöhe und Bewölkung zum Jahreswechsel:

kein Schnee, wolkenfreier Himmel ($X = 0$, $Y = 0$): 7 mal,
kein Schnee, völlig bedeckter Himmel ($X = 0$, $Y = 1$): 3 mal,
Schneehöhe 1 m, wolkenfreier Himmel ($X = 1$, $Y = 0$): 63 mal,
Schneehöhe 1 m, bedeckter Himmel ($X = 1$, $Y = 1$): 27 mal.

Daraus folgen die Mittelwerte $\bar{x} = 0{,}90$, $y = 0{,}30$ d. h. 90% Schneetage, 30% der Tage mit bedecktem Himmel. Für die Kovarianz erhält man

$$s_{xy} = \frac{1}{99}\,(0{,}07 \cdot 0{,}9 \cdot 0{,}3 - 0{,}03 \cdot 0{,}9 \cdot 0{,}7 - 0{,}63 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}3 + 0{,}27 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}7) = 0.$$

Damit folgt auch für den Korrelationskoeffizienten $r = 0$. Beide Ereignisse, Schneehöhe und Bewölkung, sind voneinander linear unabhängig.

Die Parameter der Regressionsgeraden

$$Y = a_0 + a_1 x \quad \text{bzw.} \quad Y = a + bx \quad \text{bzw.} \quad Y = a_{y\cdot x} + b_{y\cdot x}x \tag{14}$$

erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate. Danach ergeben sich die beiden Gleichungen [vgl. (7)]

$$\frac{\partial}{\partial a_0} \sum_j k_{yj}(Y_j - y_j)^2 = 2 \sum_{i,j} k_{ij}(a_0 + a_1 x_i - y_j) = 0, \tag{15}$$

$$\frac{\partial}{\partial a_1} \sum_j k_{yj}(Y_j - y_j)^2 = 2 \sum_{i,j} k_{ij}(a_0 + a_1 x_i - y_j)x_i = 0. \tag{16}$$

Nach (1) und (2) folgt aus (15)

$$-\bar{y} + a_0 + a_1\bar{x} = 0. \tag{17}$$

Die Regressionsgerade geht also durch den Schwerpunkt der Punktmenge $x_i$, $y_j$.
Von der Gleichung (16) kann man die mit $x$ multiplizierte Gleichung (15) abziehen. Außerdem kann der Ausdruck (17) in jeder Klammer der sich ergebenden Summe hinzugefügt werden. Damit folgt

$$\sum_{i,j} k_{ij}[\bar{y} - y_j + a_1(x_i - \bar{x})](x_i - \bar{x}) = 0. \tag{18}$$

Unter Verwendung der Gleichungen (1) bis (4) ergibt sich hieraus schließlich als Lösung des Gleichungssystems (15) und (16)

$$a_1 = b = \frac{[k_{ij}(x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})]}{[k_{ix}(x_i - \bar{x})^2]} = r\,\frac{s_y}{s_x} = \frac{s_{xy}}{s_x{}^2}, \tag{19}$$

$$a_0 = a = \frac{\bar{y}\,[k_{ix}x_i{}^2] - \bar{x}\,[k_{ij}x_i y_j]}{[k_{ix}(x_i - \bar{x})^2]} = \bar{y} - r\,\frac{s_y}{s_x}\,\bar{x}. \tag{20}$$

Diese Lösungen können nach Umformung auch aus dem allgemeinen Lösungssystem (10) entnommen werden.
Die Regressionsgerade (14) wird als Regression der $y$ auf $x$ bezeichnet. Sie ist durch

$$\delta \sum_j k_{yj}(Y_j - y_j)^2 = 0 \tag{21}$$

definiert, d. h., die Summe der Schwankungsquadrate der $y_j$ um die Regressionsgerade $Y = a_{y\cdot x} + b_{y\cdot x}x$ wird zu einem Minimum.

Definiert man die Regressionsgerade aus der Forderung

$$\delta \sum_i k_{ix}(X_i - x_i)^2 = 0, \tag{22}$$

d. h., soll die Summe der Schwankungsquadrate der $x_i$ um die Regressionsgerade

$$X = a_{x \cdot y} + b_{x \cdot y} y \tag{23}$$

zu einem Minimum werden, so folgt für die Regression $x$ auf $y$ nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$a_{x \cdot y} = \bar{x} - r \frac{s_x}{s_y} \bar{y}, \tag{24}$$

$$b_{x \cdot y} = r \frac{s_x}{s_y} = \frac{s_{xy}}{s_y^2}. \tag{25}$$

Es gilt somit die Beziehung

$$b_{y \cdot x} \cdot b_{x \cdot y} = \frac{s_{xy}^2}{s_x^2 s_y^2} = r^2. \tag{26}$$

**P** **Probleme**

## 1.4.1. Korrelation zweier Zufallsgrößen

Untersuchungen über den Gehalt eines Nutzwassers an Kalisalzen und an organischen Stoffen ergeben bei 100 Proben für die verschiedenen Konzentrationsklassen die Häufigkeit nach Tabelle 10.




Bild 8. Regressionsgerade $y = -0{,}25x + 4$ über den Gehalt eines Nutzwassers an organischen Stoffen $x$ und an Kalisalzen $y$.

Tabelle 10. Ergebnis der Analyse eines Nutzwassers auf Kalisalze und auf organische Stoffe.

| $i$ | | $j$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | $k_{ix}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Org. St. $x_i$ in mg $l^{-1}$ | Kalisalze $y_j$ in mg $l^{-1}$ | | | | | | |
| | | $1 \pm 1$ | $3 \pm 1$ | $5 \pm 1$ | $7 \pm 1$ | $9 \pm 1$ | $11 \pm 1$ | |
| 1 | $1 \pm 1$ | 7 | 8 | 9 | 7 | 2 | 1 | 34 |
| 2 | $3 \pm 1$ | 9 | 13 | 9 | 5 | 2 | 1 | 39 |
| 3 | $5 \pm 1$ | 5 | 7 | 6 | 2 | — | — | 20 |
| 4 | $7 \pm 1$ | 2 | 4 | 1 | — | — | — | 7 |
| | $k_{yj}$ | 23 | 32 | 25 | 14 | 4 | 2 | 100 |

Untersuchen Sie die Korrelation im Auftreten von Kalisalzen und von organischen Stoffen. Bestimmen Sie die Regressionsgerade.

**Lösung**

Wir bezeichnen die Mittelwerte der einzelnen Intervalle des Gehaltes an organischen Stoffen mit $x_i$, des Gehaltes an Kalisalzen mit $y_j$. Durch Addition der gemessenen Werte $k_{ij}$ einer Zeile

$$\sum_j k_{ij} = k_{ix}$$

erhalten wir die Häufigkeit für das Auftreten eines Wertes $x_i$. Addiert man die Größen einer Spalte, so folgt gemäß

$$\sum_i k_{ij} = k_{yj}$$

die Häufigkeit für das Auftreten eines Wertes $y_j$. Die errechneten Werte $k_{ix}$ bzw. $k_{yj}$ sind am rechten bzw. unteren Rand der Tabelle 10 eingetragen. Als Gesamtzahl der durchgeführten Versuche ergibt sich

$$\sum_{i,j} k_{ij} = \sum_i k_{ix} = \sum_j k_{yj} = n = 100.$$

Für die Mittelwerte folgt

$$\overline{x} = \frac{1}{n} \sum_i k_{ix} x_i = 3{,}0, \qquad \overline{y} = \frac{1}{n} \sum_j k_{yj} y_j = 4{,}0.$$

Mit diesen Werten erhält man als Korrelationskoeffizient

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{\sum\limits_{i,j} k_{ij}(x_i - \overline{x})(y_j - \overline{y})}{\sqrt{\sum\limits_i k_{ix}(x_i - \overline{x})^2 \sum\limits_j k_{yj}(y_i - \overline{y})^2}}.$$

Hierin ergibt sich

$$\sum_{i,j} k_{ij}(x_i - 3{,}0)(y_j - 4{,}0) = 99 s_{xy} = -92, \qquad \sum_i k_{ix}(x_i - 3) = 99 s_x^2 = 328,$$

$$\sum_j k_{yj}(y_j - 4) = 99 s_y^2 = 588.$$

Für den Korrelationskoeffizienten folgt daraus

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{-92}{\sqrt{588 \cdot 328}} = -0{,}209.$$

Zur Durchführung des $t$-Tests berechnen wir

$$|t| = \frac{|r|}{\sqrt{1 - r^2}} \sqrt{n - 2}$$

und erhalten

$$|t| = \frac{0{,}209}{\sqrt{1 - 0{,}209^2}} \sqrt{98} = 2{,}11.$$

Aus Tafel 3 entnehmen wir für $f = n - 2 = 98$ unter der Voraussetzung einer Wahrscheinlichkeit $P = 0{,}95$

$$t_{0,05} = 1{,}99.$$

Es gilt somit

$$|t| = 2{,}11 > 1{,}99 = t_{0,05}.$$

Trotz des niedrigen Korrelationskoeffizienten $r$ besteht daher mit der Wahrscheinlichkeit 0,95 zwischen dem Gehalt an organischen Substanzen und dem Gehalt an Kalisalzen eine Korrelation. Wir bestimmen die Regression $y$ auf $x$. Die Steigung der Regressionsgeraden folgt aus

$$a_1 = b = \frac{\sum\limits_{i,j} k_{ij}(x_i - \overline{x})(y_j - \overline{y})}{\sum\limits_i k_{ix}(x_i - \overline{x})^2} = \frac{-92}{328} = -0{,}28.$$

Gemäß

$$a_0 = a = \overline{y} - b\overline{x}$$

ergibt sich

$$a = 4{,}0 + 0{,}28 \cdot 3{,}0 = 4{,}84.$$

Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet somit

$$Y = -0{,}28x + 4{,}84.$$

Ein hoher Gehalt an organischen Substanzen ist hiernach im allgemeinen mit einem geringeren Gehalt an Kalisalzen verbunden (vgl. Bild 8).

### 1.4.2. Korrelation zwischen Fertigungs- und Meßfehlern

In einem Prüffeld wird die Streuung der Meßwerte einer Fertigungsserie von Widerständen registriert und dabei die Größe $\sigma = 0{,}15\ \Omega$ festgestellt. Aus den Untersuchungen der vorhandenen Meßgeräte ist bekannt, daß diese bei der Messung ein und desselben Widerstandes die Streuung $\sigma_y = 0{,}08\ \Omega$ zeigen. Die langjährige Auswertung von Kontrollmessungen mit Präzisionsmeß-

geräten zeigt, daß zwischen den Fehlern $x$ bei der Fertigung der Widerstände und den Fehlern $y$ bei ihrer Messung eine Korrelation besteht, die durch den Korrelationskoeffizienten $r = 0{,}40$ wiedergegeben wird. Welcher Wert ergibt sich daraus für die Streuung $\sigma_x$ der gefertigten Widerstände?

**Lösung**

Für das Quadrat der Streuung einer Summe oder Differenz zweier Zufallsgrößen ergibt sich bei einer Stichprobe aus $n$ Wertepaaren

$$s_{x+y}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i,j} k_{ij}(x_i \pm y_j - \bar{x} \mp \bar{y})^2 =$$

$$= \frac{1}{n-1} \sum_{i,j} k_{ij}[(x_i - \bar{x})^2 + (y_j - \bar{y})^2 \pm 2(x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})]. \quad (1)$$

Setzt man in (1) den Korrelationskoeffizienten $r$ gemäß (1.4./11) und die Streuung gemäß (1.4./3) ein, so folgt für $n \to \infty$

$$\boxed{\sigma_{x\pm y}^2 = \sigma_x{}^2 + \sigma_y{}^2 \pm 2r\,\sigma_x\sigma_y}. \quad (2)$$

Besteht also keine Korrelation, so ist das Streuquadrat der Summe oder Differenz zweier Zufallsgrößen gleich der Summe beider Streuquadrate.
Im vorliegenden Fall $r = 0{,}40$ bedeutet das positive Vorzeichen des Korrelationskoeffizienten, daß ein Fertigungsfehler durch die Meßgeräte vergrößert registriert wird. Für das Streuquadrat der gemessenen Werte ergibt sich nach (2)

$$\sigma^2 = \sigma_{x+y}^2 = \sigma_x{}^2 + \sigma_y{}^2 + 2r\,\sigma_x\sigma_y. \quad (3)$$

Unbekannt ist die Streuung $\sigma_x$ der gefertigten Widerstände. Nach dieser aufgelöst, folgt aus (3)

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma^2 - (1-r)^2\sigma_y{}^2} - r\sigma_y.$$

Einsetzen von Zahlen liefert

$$\sigma_x = \sqrt{0{,}15^2 - (1 - 0{,}16)\,0{,}08^2}\,\Omega - 0{,}40 \cdot 0{,}08\,\Omega = 0{,}10\,\Omega$$

als Streuung der gefertigten Widerstandsserie.

## 1.4.3. Regressionsgerade durch Meßpunkte

Messungen über die Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Temperatur ergeben bei sauerstoffhaltigem Kupfer höchster Reinheit die folgenden Werte nach Tabelle 11.

Tabelle 11. Zugfestigkeit sauerstoffhaltigen Kupfers höchster Reinheit

| Laufende Nr. $i$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur $x_i$ in °C | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| Zugfestigkeit $y_i$ in kp mm$^{-2}$ | 23,3 | 21,0 | 19,2 | 16,4 | 15,5 | 13,3 | 9,4 | 5,9 | 4,1 | 1,9 |

Bestimmen Sie den Korrelationskoeffizienten und untersuchen Sie, ob die beiden Größen korreliert sind. Stellen Sie die Gleichung der Regressionsgeraden $Y = a + bx$ auf. Das Risiko soll nicht größer als $\alpha = 0{,}001$ sein.

**Lösung**

Der Korrelationskoeffizient ist definiert

$$r = \frac{[k_{ij}(x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})]}{\sqrt{[k_{ix}(x - \bar{x})^2][k_{yj}(y - \bar{y})^2]}} = \frac{s_{xy}}{s_x s_y}.$$

Wir behandeln die Größen $x_i$ ebenso wie die Größen $y_j$ als Zufallsvariablen. Dabei haben wir auf Grund der vorliegenden Messungen zu setzen

$$k_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq j \text{ sowie für } i > 10 \text{ bzw. } j > 10, \\ 1 & \text{für } i = j, \text{ wenn } i \leqq 10 \text{ gilt.} \end{cases}$$

Für diesen speziellen Fall gehen die allgemeinen Formeln (1.4./3) über in die bekannten Formeln (1.2./11)

$$s_x{}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2, \qquad s_y{}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2.$$

Die Kovarianz wird nach (1.4./4)

$$s_{xy} = \frac{\sum\limits_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n-1},$$

für den Korrelationskoeffizienten erhält man nach (1.4./11)

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{\sum\limits_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum\limits_i (x_i - \bar{x})^2 \sum\limits_i (y_i - \bar{y})^2}}.$$

Wir berechnen zunächst die Mittelwerte und erhalten aus den vorgegebenen Zahlen nach Tabelle 11

$$\bar{x} = 300, \qquad \bar{y} = 13{,}0.$$

Damit ergibt sich für die Schwankungsquadrate

$$s_x{}^2 = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2 = \frac{525000}{9} = 58333{,}3\ldots,$$

$$s_y{}^2 = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^{10} (y_i - \bar{y})^2 = \frac{492{,}22}{9} = 54{,}691\ldots$$

und für die Kovarianz

$$s_{xy} = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \frac{-15980}{9} = -1775{,}5$$

Als Korrelationskoeffizienten erhalten wir

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{-15980}{\sqrt{525000 \cdot 492{,}22}} = -0{,}9941 .$$

Zum Nachweis, daß die beiden Größen $X$ und $Y$ korreliert sind, betrachten wir nach dem $t$-Test

$$|t| = \frac{|r|}{\sqrt{1 - r^2}} \sqrt{n - 2}$$

und erhalten mit den errechneten Größen

$$|t| = \frac{0{,}9941}{\sqrt{1 - 0{,}9941^2}} \sqrt{8} = 25{,}84 .$$

Aus Tafel 3 entnehmen wir

$$t_{0,001}(8) = 5{,}04 .$$

Es gilt somit

$$|t| = 25{,}84 > 5{,}04 = t_{0,001}(8) .$$

Zwischen der Zufallsgröße $Y$ und der Temperatur $X$ kann innerhalb des betrachteten Wertebereiches von 0 °C bis 700 °C bei einem Risiko unter 0,1% mit einer linearen Abhängigkeit gerechnet werden.
Die Parameter der Regressionsgeraden bestimmen sich nach den Formeln

$$a = a_0 = \bar{y} - \bar{x} \frac{s_{xy}}{s_x^2} , \qquad b = a_1 = r \frac{s_y}{s_x} = \frac{s_{xy}}{s_x^2} .$$

Mit den errechneten Zahlen folgt

$$a_0 = a = 13{,}0 + 300 \frac{15980}{525000} = 22{,}13 , \qquad a_1 = b = -300 \frac{15980}{525000} = -0{,}0304 .$$

Als Gleichung der Regressionsgeraden ergibt sich somit

$$y = -0{,}030x + 22{,}1 .$$

Bei ansteigender Temperatur nimmt die Zugfestigkeit ab.

### 1.4.4. Korrelation nach Koordinatentransformation

Untersucht wird die Durchstrahlung von Stahlplatten mit Röntgenlicht. Zur Bestimmung der erforderlichen Bestrahlung wird die Intensität der durchgehenden Strahlung auf einen konstanten Sollwert gebracht. Die aufzuwendenden Belichtungsgrößen $z_i$ werden in Abhängigkeit von der jeweiligen Stahldicke $x_i$ gemessen. Es ergeben sich die Wertepaare nach Tabelle 12a. Untersuchen Sie die Abhängigkeit der Bestrahlungsgröße von der Stahldicke und bestimmen Sie die Korrelation.

Tabelle 12a. Belichtungsintensität in Abhängigkeit von der Stahldicke

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I Laufende Nr. $i$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| II Dicke der Stahlplatte $x_i$ in mm | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 |
| III Belichtungsgröße $z_i$ in mAh | 304 | 502 | 855 | 1425 | 2390 | 4015 |

**Lösung**

Wir behandeln wieder beide Meßgrößen als Zufallsgrößen. Die Meßdaten lassen eine lineare Abhängigkeit nicht erkennen. Wir logarithmieren daher die Werte der Belichtungsgröße gemäß

$$y_i = \log_{10} z_i = \lg z_i$$

und erhalten die in Tabelle 12b, Zeile IV, angegebenen Werte (vgl. Bild 9).

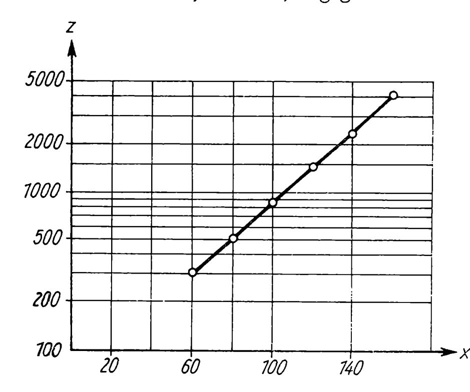



Bild 9. Die Belichtungsgröße $z$ zur Durchstrahlung einer Stahlplatte der Stärke $x$ mit Röntgenlicht.

Tabelle 12b.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I Laufende Nr. $i$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| IV $y_i = \lg z_i$ | 2,4829 | 2,7007 | 2,9320 | 3,1538 | 3,3784 | 3,6036 |
| V $x_i - \bar{x}$ | −50 | −30 | −10 | 10 | 30 | 50 |
| VI $y_i - \bar{y}$ | −0,5590 | −0,3412 | −0,1099 | 0,1119 | 0,3365 | 0,5617 |

Nunmehr bilden wir die Regression der $y$-Werte auf $x$. Für die Mittelwerte ergibt sich

$$\bar{x} = 110, \quad \bar{y} = 3{,}0419.$$

Damit erhält man für $x_i - \bar{x}$ und $y_i - \bar{y}$ die in Zeile V und VI, Tabelle 12b, eingetragenen Werte. Hieraus errechnen wir

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} = \frac{78{,}58}{7000} = 0{,}0112,$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 3{,}0419 - 0{,}0112 \cdot 110 = 1{,}8099.$$

Als Gleichung der Regressionsgeraden folgt somit

$$y = 1{,}81 + 0{,}0112x.$$

Wir berechnen abschließend den Korrelationskoeffizienten

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}.$$

Es ergibt sich aus Tabelle 12b unter Benutzung der bereits erhaltenen Zwischenergebnisse

$$r = \frac{78{,}584}{\sqrt{7000}\,\sqrt{0{,}8822}} = 0{,}999.$$

Die Überprüfung auf Korrelation mit dem $t$-Test liefert

$$t = \frac{r}{\sqrt{1 - r^2}} \sqrt{n - 2} = \frac{0{,}999}{\sqrt{0{,}002}} \sqrt{4} = 44{,}70.$$

Nach Tafel 3 folgt bei dem Risiko 0,001

$$t_{0{,}001}(4) = 8{,}61 < t = 44{,}70.$$

Zwischen der Stahldicke $x$ und dem Logarithmus $y = \log_{10} z$ der zur Durchstrahlung erforderlichen Belichtungsgröße besteht somit eine praktisch vollständige lineare Abhängigkeit. Daraus ergibt sich bis auf geringe Abweichungen zwischen der Stahldicke $x$ und der Belichtungsgröße $z$ die exponentielle Abhängigkeit

$$z = 10^y = e^{\ln 10 (a + bx)} = 64{,}55\, e^{0{,}02579x}.$$

### 1.4.5.* Näherung zweier Zufallsgrößen durch eine Kurve zweiten Grades

Untersuchungen über den Anteil an Wasserstoff und an Stickstoff in Braunkohlenschwelkoks zeigen in $n = 100$ Analysen folgendes Ergebnis nach Tabelle 13a.

Tabelle 13a. Anteil an $H_2$ und an $N_2$ in Braunkohlenschwelkoks (in Masseprozent)

| $i$ | | $j$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2\ x_i$ | $N_2\ y_j$ 0,4 $\pm$0,05 | 0,5 $\pm$ 0,05 | 0,6 $\pm$ 0,05 | 0,7 $\pm$ 0,05 | 0,8 $\pm$ 0,05 | 0,9 $\pm$ 0,05 | 1,0 $\pm$ 0,05 | $k_{ix}$ |
| 1 | 2,5 $\pm$ 0,125 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 6 |
| 2 | 2,75 $\pm$ 0,125 | 2 | 4 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 14 |
| 3 | 3,0 $\pm$ 0,125 | 9 | 17 | 16 | 9 | 6 | 2 | 2 | 61 |
| 4 | 3,25 $\pm$ 0,125 | 3 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | — | 12 |
| 5 | 3,5 $\pm$ 0,125 | 2 | 1 | 2 | 1 | — | 1 | — | 7 |
| | $k_{yj}$ | 18 | 26 | 23 | 15 | 10 | 5 | 3 | |

Bestimmen Sie nach der Methode der kleinsten Quadrate die Näherungskurve

$$Y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2.$$

**Lösung**

Wir berechnen zunächst die Mittelwerte nach den Formeln

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i,j} k_{ij} x_i = \frac{1}{n} \sum_i k_{ix} x_i, \tag{1}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i,j} k_{ij} y_j = \frac{1}{n} \sum_i k_{yj} y_j. \tag{2}$$

Mit den vorliegenden Zahlen ergibt sich

$$\bar{x} = 3{,}00, \qquad \bar{y} = 0{,}6.$$

Zur Vereinfachung der numerischen Rechnung betrachten wir anstelle der Ausdrücke $x_i, y_j$ die Wertepaare

$$\xi_i = x_i - \bar{x}, \qquad \eta_j = y_j - \bar{y} \tag{3}$$

und erhalten das Schema nach Tabelle 13b.

Tabelle 13b. Häufigkeit der Größen $\xi_i = x_i - \bar{x}$, $\eta_j = y_j - \bar{y}$

| $i$ | | $j$ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\xi_i = x_i - \bar{x}$ | $\eta_j = y_j - \bar{y}$ −0,2 | −0,1 | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | $k$ |
| 1 | −0,5 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 6 |
| 2 | −0,25 | 2 | 4 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 14 |
| 3 | 0 | 9 | 17 | 16 | 9 | 6 | 2 | 2 | 61 |
| 4 | 0,25 | 3 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | — | 12 |
| 5 | 0,5 | 2 | 1 | 2 | 1 | — | 1 | — | 7 |
| | | 18 | 26 | 23 | 15 | 10 | 5 | 3 | |

Für die Mittelwerte folgt

$$\bar{\xi} = 0, \qquad \bar{\eta} = 0.$$

Die Koeffizienten der Näherungsgleichung

$$\eta = \alpha_0 + \alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 \tag{4}$$

sind durch die Formeln

$$\alpha_0 = \frac{A_0}{A}, \qquad \alpha_1 = \frac{A_1}{A}, \qquad \alpha_2 = \frac{A_2}{A}, \tag{5}$$

bestimmt, wobei sich die Größen $A_0$, $A_1$, $A_2$, $A$ aus dem nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleiteten allgemeinen Lösungssystemen (1.4./10) bis (1.4./13) ergeben. Man erhält

$$A = \begin{vmatrix} n & 0 & (n-1)s_\xi^2 \\ 0 & (n-1)s_\xi^2 & [k_{i\xi}\xi_i^3] \\ (n-1)s_\xi^2 & [k_{i\xi}\xi_i^3] & [k_{i\xi}\xi_i^4] \end{vmatrix}, \tag{6}$$

$$A_0 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & (n-1)s_\xi^2 \\ [k_{ij}\xi_i\eta_j] & (n-1)s_\xi^2 & [k_{i\xi}\xi_i^3] \\ [k_{ij}\xi_i^2\eta_j] & [k_{i\xi}\xi_i^3] & [k_{i\xi}\xi_i^4] \end{vmatrix}, \tag{7}$$

$$A_1 = \begin{vmatrix} n & 0 & (n-1)s_\xi^2 \\ 0 & [k_{ij}\xi_i\eta_j] & [k_{i\xi}\xi_i^3] \\ (n-1)s_\xi^2 & [k_{ij}\xi_i^2\eta_j] & [k_{i\xi}\xi_i^4] \end{vmatrix}, \tag{8}$$

$$A_2 = \begin{vmatrix} n & 0 & 0 \\ 0 & (n-1)s_\xi^2 & [k_{ij}\xi_i\eta_j] \\ (n-1)s_\xi^2 & [k_{i\xi}\xi_i^3] & [k_{ij}\xi_i^2\eta_j] \end{vmatrix}. \tag{9}$$

Für die einzelnen Glieder in den Determinanten ergibt sich aus dem vorliegenden Zahlenmaterial nach Tabelle 13b

$$(n-1)s_\xi^2 = \sum_{i,j} k_{ij}\xi_i^2 = 4{,}875,$$

$$[k_{ij}\xi_i\eta_j] = \sum_{i,j} k_{ij}\xi_i\eta_j = -0{,}125,$$

$$[k_{ij}\xi_i^2\eta_j] = \sum_{i,j} k_{ij}\xi_i^2\eta_j = -0{,}00625,$$

$$[k_{i\xi}\xi_i^3] = \sum_{i,j} k_{ij}\xi_i^3 = 0{,}09375,$$

$$[k_i\xi_i^4] = \sum_{i,j} k_{ij}\xi_i^4 = 0{,}9140625.$$

Daraus folgt für die Determinanten (6) bis (9)

$$A = 328{,}869, \qquad A_0 = 0{,}091406,$$

$$A_1 = -8{,}396484, \qquad A_2 = -1{,}875$$

und für die Koeffizienten (5) der Regressionsgeraden (4)

$$\alpha_0 = 0{,}00027794, \qquad \alpha_1 = -0{,}025531, \qquad \alpha_2 = -0{,}005701.$$

Setzt man für $\xi$ und $\eta$ die Werte nach (3) ein, so ergibt sich

$$Y - \bar{y} = \alpha_0 + \alpha_1(x - \bar{x}) + \alpha_2(x - \bar{x})^2. \tag{10}$$

Für die Koeffizienten der Näherungskurve

$$Y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2$$

folgt hieraus

$$a_0 = \bar{y} + \alpha_0 - \alpha_1\bar{x} + \alpha_2\bar{x}^2, \tag{11}$$

$$a_1 = \alpha_1 - 2\alpha_2\bar{x}, \tag{12}$$

$$a_2 = \alpha_2. \tag{13}$$

In (11) bis (13) die errechneten Zahlen eingesetzt, ergibt

$$a_0 = 0{,}625282, \qquad a_1 = 0{,}008677, \qquad a_2 = -0{,}005701.$$

Als Näherung zweiten Grades erhält man somit

$$Y = 0{,}625 + 0{,}0087x - 0{,}0057x^2. \tag{14}$$



## Aufgaben

A 1.4.1. Bestimmen Sie nach der Methode der kleinsten Quadrate zu den Beobachtungspaaren $(x_1, y_1; x_2, y_2; \ldots)$ die Regressionsgerade

$$X = a_1 + b_1 y = a_{x \cdot y} + b_{x \cdot y} y$$

derart, daß die Summe

$$s_{x \cdot y}^2 = \frac{\sum\limits_i (x_i - X_i)^2}{n - 2},$$

der $x_i$-Werte auf ein gegebenes $y_i$ zu einem Minimum wird. Dabei ist

$$X_i = a_{x \cdot y} + b_{x \cdot y} y_i.$$

A 1.4.2. Bestimmen Sie zu Problem 1.4.3. die Regressionsgerade

$$X = a_{x \cdot y} + b_{x \cdot y} y.$$

A 1.4.3. Für die Abhängigkeit der Zugfestigkeit $Y$ vom Kohlenstoffgehalt $X$ ergeben sich bei gewalzten Kohlenstoffstählen die folgenden Wertepaare nach Tabelle 14.

Tabelle 14. Zugfestigkeit von Stählen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt

| $x_i$ in % | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $y_i$ in kp mm$^{-2}$ | 39,7 | 46,8 | 54,6 | 63,3 | 69,7 | 76,9 | 83,6 |

Berechnen Sie den Korrelationskoeffizienten und untersuchen Sie, ob eine lineare Abhängigkeit besteht. Bestimmen Sie die beiden Regressionsgeraden

$$Y = a_{y \cdot x} + b_{y \cdot x} x \qquad \text{und} \qquad X = a_{x \cdot y} + b_{x \cdot y} y.$$

A 1.4.4. Für die Bruchdehnung von Aluminium mit einem Reinheitsgehalt von 99,9% werden in Abhängigkeit von der Temperatur die Werte nach Tabelle 15 gemessen.

Bestimmen Sie den Korrelationskoeffizienten und die Regressionsgerade. Untersuchen Sie die Hypothese, daß die Größen korreliert sind, wenn das Risiko a) 0,05, b) 0,001 beträgt.

Tabelle 15. Bruchdehnung von Aluminium in Abhängigkeit von der Temperatur

| Temperatur $X$ in °C | 250 | 350 | 450 | 550 | 650 |
|---|---|---|---|---|---|
| Bruchdehnung $Y$ | 44% | 37% | 24% | 18% | 17% |

A 1.4.5. Vorgegeben sind die folgenden Wertepaare:

| $x$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|
| $y$ | 1 | 1 | −1 | −1 | 0 |

Bestimmen Sie den Korrelationskoeffizienten. Welches Ergebnis zeigt die Berechnung der Regressionsgeraden?

A 1.4.6.* Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit einer Kupferlegierung in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen das Ergebnis nach Tabelle 16. Nähern Sie den Zusammenhang durch eine Kurve zweiten Grades.

Tabelle 16. Spezifische elektrische Leitfähigkeit legierten Kupfers

| Temperatur $X$ in °C | 0 | 200 | 400 | 600 | 800 |
|---|---|---|---|---|---|
| Spez. elektr. Leitf. $Y$ in m $\Omega^{-1}$ mm$^{-2}$ | 66 | 32 | 26 | 20 | 16 |

A 1.4.7. Vorgegeben sind die drei Punkte 0/0, 2/1, 4/3. Untersuchen Sie, ob Korrelation vorliegt. Das Risiko beträgt 10%.

A 1.4.8. Vorgegeben sind die Werte nach Tabelle 17. Untersuchen Sie, ob Korrelation vorliegt, und bestimmen Sie die beiden Regressionsgeraden. Das Risiko betrage 0,001.

Tabelle 17. Wertepaare

| $x$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $y$ | 3 | 4 | 5 | 8 | 12 | 16 |

A 1.4.9.* Bestimmen Sie die in Problem 1.4.1. sich ergebende Korrelation, wenn die Intervallgrößen verdoppelt werden, so daß sich die Verteilung nach Tabelle 18 ergibt.

Tabelle 18. Organische Verbindungen ($x$) und Kalisalze ($y$) in einem Nutzwasser

| $x$(%) | $y$(%) $2 \pm 2$ | $6 \pm 2$ | $10 \pm 2$ |
|---|---|---|---|
| $2 \pm 2$ | 37 | 30 | 6 |
| $6 \pm 2$ | 18 | 9 | — |

Berechnen Sie die beiden Regressionen $y$ auf $x$ und $x$ auf $y$.

A 1.4.10.* Untersuchungen über den Gehalt an $Al_2O_3$ und an $Fe_2O_3$ in verschiedenen Sandproben zeigen das Ergebnis nach Tabelle 19. Berechnen Sie den Korrelationskoeffizienten und untersuchen Sie, ob auf eine Korrelation geschlossen werden kann, wenn für das Risiko ein Wert $\alpha = 0,10$ zugelassen wird. Nähern Sie die Verteilung durch eine Kurve zweiten Grades.

Tabelle 19. Gehalt an $Al_2O_3$ ($x$) und an $Fe_2O_3$ ($y$) in Sandproben

| $x$(%) | $y$(%) $2 \pm 0{,}5$ | $3 \pm 0{,}5$ | $4 \pm 0{,}5$ | $5 \pm 0{,}5$ | $6 \pm 0{,}5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $76 \pm 1$ | — | — | 1 | — | — |
| $78 \pm 1$ | — | 1 | 2 | 2 | — |
| $80 \pm 1$ | 1 | 3 | 16 | 3 | 1 |
| $82 \pm 1$ | 2 | 14 | 2 | 13 | 2 |
| $84 \pm 1$ | 14 | 4 | 3 | — | 16 |

A 1.4.11.* Beweisen Sie aus der Gl. (1.4.2./2) für die Streuung der Summe oder Differenz zweier Zufallsgrößen, daß der Korrelationskoeffizient $r$ innerhalb der Grenzen $-1 \leqq r \leqq +1$ liegt.

# 2. Klassische Statistik idealer Gase

## 2.1. Das Gibbssche Energieverteilungsgesetz — Maxwell-Boltzmann-Verteilung

### E Einführung

Die statistische Physik befaßt sich mit den Gesetzmäßigkeiten makroskopischer Systeme, die aus sehr vielen Einzelteilchen bestehen. Jedes dieser Teilchen zeigt ein bestimmtes individuelles Verhalten, das durch **Koordinaten $q_i$ der Lage** und Koordinaten $\dot{q}_i$ der Geschwindigkeit darstellbar ist. Anstelle der Geschwindigkeitskomponenten $\dot{q}_i$ werden allgemein die (generalisierten) **Impulskomponenten $p_i$** verwendet. Die Gesamtzahl $s$ aller frei wählbaren Koordinaten $q_i$ und $p_i$ eines makroskopischen Systems wird als Zahl der **Freiheitsgrade** bezeichnet.
Der **Phasenraum** umfaßt die Gesamtheit aller möglichen Lage- und Impulskoordinaten von sämtlichen Teilchen. Die Zahl seiner Dimensionen stimmt überein mit der Zahl der Freiheitsgrade. Ein Punkt des Phasenraumes wird daher durch $s$ Koordinatenangaben $q_1, q_2, \ldots, p_1, p_2, \ldots$ definiert. Er legt für einen bestimmten Zeitpunkt den Zustand sämtlicher Teilchen des Systems nach Lage und Impuls fest. Das zeitliche Verhalten des makroskopischen Systems wird im Phasenraum durch eine Kurve $q_i = q_i(t), \;\; p_i = p_i(t)$ dargestellt, die als Phasentrajektorie bezeichnet wird.

**Beispiel 10**

Das betrachtete System bestehe aus nur einem Molekül eines einatomigen Gases. Dieses Molekül habe die Masse $\mu$. Es kann sich frei im Raum bewegen. Daher wird der Körper durch die drei Lagekoordinaten $q_1 = x, \; q_2 = y, \; q_3 = z$ und durch die drei Impulskoordinaten $p_1 = \mu\dot{x}$, $p_2 = \mu\dot{y}$, $p_3 = \mu\dot{z}$ beschrieben. Die Gesamtzahl der frei wählbaren Koordinaten beträgt somit $s = 6$. Der Phasenraum umfaßt sechs Dimensionen. Durch den Punkt

$$q_1 = 0, \qquad q_2 = 0, \qquad q_3 = 0, \qquad p_1 = 100, \qquad p_2 = 0, \qquad p_3 = 0$$

wird der Zustand charakterisiert, daß sich das Teilchen im Ursprungspunkt des räumlichen Koordinatensystems befindet und in Richtung der $x$-Achse einen Impuls von 100 Einheiten

besitzt. Die Kurve

$$q_1 = 10t,\ q_2 = 0,\ q_3 = 0,\ p_1 = 100,\ p_2 = 0,\ p_3 = 0$$

beschreibt die Bewegung des Systems aus einem Teilchen längs der $x$-Achse mit 10 Geschwindigkeits- und 100 Impulseinheiten.

**Beispiel 11**

Ein kugelförmiger Ballon enthält $N = 10^{25}$ Moleküle eines einatomigen Gases. Jedes Teilchen wird durch 3 Lage- und 3 Impulskoordinaten charakterisiert. Daß die Teilchen den Ballon nicht verlassen können, schränkt die Zahl der Freiheitsgrade nicht ein. Insgesamt sind also $3N$ Lage- und $3N$ Impulskoordinaten zur vollständigen Beschreibung des makroskopischen Systems erforderlich. Der Phasenraum umfaßt daher $6N = 6 \cdot 10^{25}$ Dimensionen, d. h., ein Punkt des Phasenraumes wird durch $6N$ Koordinaten markiert.

Zur Untersuchung über das Auftreten bestimmter Zustände des makroskopischen Systems wird der Phasenraum in Zellen der Größe

$$\Delta\Gamma = \Delta q \cdot \Delta p = \Delta q_1 \Delta q_2 \cdots \Delta q_r \Delta p_1 \Delta p_2 \cdots \Delta p_r \tag{1}$$

unterteilt. Dabei ist $r = s/2$. Bei differentieller Unterteilung kann man an Stelle von (1) auch schreiben

$$\mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}q \cdot \mathrm{d}p = \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}p_r. \tag{1a}$$

Bei einem speziellen Prozeß kann man die **Wahrscheinlichkeit**, den makroskopischen Körper in einem bestimmten Zustand anzutreffen, durch Beobachtung feststellen. Es sei der betreffende Zustand durch die Phasenzelle $\Delta\Gamma_i$ definiert. Der Prozeß laufe in der Zeit von 0 bis $t$ ab. Während dieser Zeitspanne befinde sich für die Zeit $\Delta t_i$ die Phasentrajektorie in der Zelle $\Delta\Gamma_i$. Als Wahrscheinlichkeit $\Delta w_i$, den makroskopischen Körper während des beobachteten Prozesses im physikalischen Zustand $\Delta\Gamma_i$ anzutreffen, erhält man damit

$$\Delta w_i = \frac{\Delta t_i}{t}.$$

Durch Grenzübergang auf unendlich lange Beobachtungszeiten $t$ gelangt man hieraus zur Definition der Wahrscheinlichkeit $\Delta w$, ein beliebiges Makrosystem in einem bestimmten physikalischen Zustand $\Delta\Gamma$ anzutreffen:

$$\boxed{\Delta w = \lim_{t\to\infty} \frac{\Delta t}{t} = f\, \Delta q\, \Delta p}. \tag{2}$$

Die **Verteilungs- oder Phasendichte**

$$f = f(q_1, \ldots, q_r, p_1, \ldots, p_r) = f(q, p) = \lim_{\Delta\Gamma\to 0} \frac{\Delta w}{\Delta\Gamma} \tag{3}$$

genügt der Normierungsbedingung

$$\sum f \Delta q \, \Delta p = 1. \tag{4}$$

Bei infinitesimaler Unterteilung des Phasenraumes lautet die Normierungsbedingung

$$\int f \, \mathrm{d}q \; \mathrm{d}p = 1. \tag{4a}$$

Summierung und Integration erstrecken sich dabei über sämtliche Zellen des Phasenraumes. Auf diese Weise läßt sich bei Beobachtung spezieller Systeme jeder Zelle eine bestimmte Wahrscheinlichkeitsdichte $f$ und eine bestimmte Wahrscheinlichkeit $\Delta w$ empirisch zuordnen.

Der Mittelwert $\bar{g}$ einer physikalischen Größe $g$ ergibt sich nach den Formeln

$$\left.\begin{aligned} \bar{g} &= \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t g(t')\,\mathrm{d}t' = \sum g(q,p)\, f\, \Delta q\, \Delta p = \sum g(q,p)\, \Delta w, \\ \text{bzw.} \qquad \bar{g} &= \int g(q,p)\, f\, \mathrm{d}q\, \mathrm{d}p = \int g(q,p)\, \mathrm{d}w. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die **zeitliche Mittelwertbildung** kann hiernach durch eine **statistische Mittelwertbildung** ersetzt werden, indem über sämtliche möglichen Zustände jedes einzelnen Teilchens integriert wird.

**Beispiel 12**

Untersucht wird die Impulsverteilung für einen Körper, der aus zwei Teilchen der Masse $\mu = 10^{-20}$ kg besteht. Die beiden Teilchen seien in einem langgestreckten Zylinder mit dem **Volumen $V$** eingeschlossen (vgl. Bild 10). Bewegungen seien nur parallel zur Zylinderachse möglich, die als $z$-Achse gewählt wird.

Bild 10. Bewegung zweier Masseteilchen in einem Zylinder nach Beispiel 12.

Der Phasenraum umfaßt in diesem Falle 12 Dimensionen. Von Interesse sind jedoch nur die beiden Impulskoordinaten

$$p_1 = \mu \frac{\mathrm{d}z_1}{\mathrm{d}t}, \qquad p_2 = \mu \frac{\mathrm{d}z_2}{\mathrm{d}t}.$$

Es werde als ausreichend erachtet, wie folgt zu unterteilen:

Zelle 0 umfaßt den gesamten Raum außerhalb des Zylinders mit allen Geschwindigkeiten. Die Zellen 1 bis 16 sind entsprechend Tabelle 20 festgelegt (siehe auch Bild 11). Zelle 17 enthält sämtliche Phasenpunkte, die zumindest eine der beiden Ungleichungen

$$|p_1| > 4 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{kg\,m\,s^{-1}}, \qquad |p_2| > 4 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{kg\,m\,s^{-1}}$$

erfüllen.

Das Ergebnis der Beobachtungen über das Verweilen der Phasentrajektorie in den einzelnen Zellen ist in Tabelle 20 zusammengestellt.
Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichte $f$ aus der Wahrscheinlichkeit $\Delta w$ hat man diese durch das Phasenvolumen der jeweiligen Phasenzelle zu dividieren. Im vorliegenden Fall ist

$$\Delta q_1 \Delta q_2 \Delta q_3 \Delta q_4 \Delta q_5 \Delta q_6 = V^2,$$

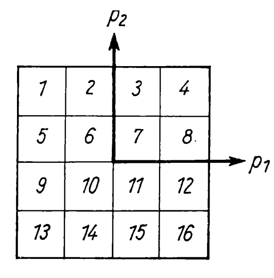



Bild 11. Zur Aufteilung des Impulsraumes nach Beispiel 12.

ferner kann

$$\Delta p_3 \Delta p_4 \Delta p_5 \Delta p_6 = 1 \text{ kg}^4 \text{ m}^4 \text{ s}^{-4}$$

gesetzt werden. Nach Spalte 2 in Tabelle 20 gilt für die beiden verbleibenden Impulskoordinaten

$$\Delta p_1 \Delta p_2 = 2 \cdot 10^{-20} \cdot 2 \cdot 10^{-20} \text{ kg}^2 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}.$$

Tabelle 20. Beobachtung zweier Massenpunkte

| Nummer der Zelle | Impulsbereich | | Verweilzeit | Beobachtete Wahrscheinlichkeit | Dichte |
|---|---|---|---|---|---|
| $i$ | $p_1 \pm 1$ in $10^{-20}$ kg m | $p_2 \pm 1$ $\text{s}^{-1}$ | $t$ in s | $w$ | $f$ in $\text{kg}^{-6}\ \text{m}^{-12}\ \text{s}^6$ |
| 0 | $-\infty \cdots +\infty$ | $-\infty \cdots +\infty$ | 0 | 0 | 0 |
| 1 | −3 | +3 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | −1 | +3 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | +1 | +3 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | +3 | +3 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | −3 | +1 | 200 | 0,25 | $0{,}0625 \cdot 10^{40} \cdot V^{-2}$ |
| 6 | −1 | +1 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | +1 | +1 | 400 | 0,50 | $0{,}125 \cdot 10^{40} \cdot V^{-2}$ |
| 8 | +3 | +1 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | −3 | −1 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | −1 | −1 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | +1 | −1 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | +3 | −1 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | −3 | −3 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | −1 | −3 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | +1 | −3 | 200 | 0,25 | $0{,}0625 \cdot 10^{40} \cdot V^{-2}$ |
| 16 | +3 | −3 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | | | 0 | 0 | 0 |

Die Zellen 0 und 17 haben ein unendlich großes Phasenvolumen.
Bei der Berechnung der kinetischen Energie hat man für die einzelnen Zellen zu schreiben

$$\varepsilon_{\text{kin}}(i) = \frac{1}{2\mu}\left(\overline{p_1^2} + \overline{p_2^2}\right) = \frac{1}{2\mu}\left(\frac{1}{\Delta p_1}\int\limits_{\bar{p}_1 - \frac{\Delta p_1}{2}}^{\bar{p}_1 + \frac{\Delta p_1}{2}} p_1^2\,\mathrm{d}p_1 + \frac{1}{\Delta p_2}\int\limits_{\bar{p}_2 - \frac{\Delta p_2}{2}}^{\bar{p}_2 + \frac{\Delta p_2}{2}} p_2^2\,\mathrm{d}p_2\right)$$

und erhält z. B. für $i = 5$

$$\varepsilon_{\text{kin}}(5) = \frac{1}{2\mu}\left(\frac{10^{20}}{2}\int\limits_{-4\cdot 10^{-20}}^{-2\cdot 10^{-20}} p_1^2\,\mathrm{d}p_1 + \frac{10^{20}}{2}\int\limits_{0}^{2\cdot 10^{-20}} p_2^2\,\mathrm{d}p_2\right) =$$

$$= \frac{16}{3}\cdot 10^{-20}\ \mathrm{J} = \frac{16}{3}\cdot 10^{-20}\,\mathrm{kg\,m^2\,s^{-2}}.$$

Der gleiche Wert ergibt sich für die mittlere kinetische Energie der Zelle 15, während als kinetische Energie der Zelle 7

$$\varepsilon_{\text{kin}}(7) = \frac{4}{3}\cdot 10^{-20}\,\mathrm{J}$$

folgt. Für die mittlere kinetische Energie des betrachteten Systems aus den beiden Teilchen erhält man den **statistischen** Mittelwert

$$\overline{\varepsilon_{\text{kin}}} = \sum \varepsilon_{\text{kin}}(i)\,\Delta w(i) = \left(2\cdot 0{,}25\cdot\frac{16}{3}\cdot 10^{-20} + 0{,}5\cdot\frac{4}{3}\cdot 10^{-20}\right)\mathrm{J} = \frac{10}{3}\,10^{-20}\,\mathrm{J}.$$

Bei der Berechnung des **zeitlichen** Mittels geht man davon aus, daß über drei Zeiteinheiten jedes der beiden Teilchen die mittlere kinetische Energie

$$\frac{1}{2\mu}\cdot\frac{1}{2}\int\limits_{0}^{2\cdot 10^{-20}} p^2\,\mathrm{d}p = \frac{2}{3}\cdot 10^{-20}\,\mathrm{J}$$

besitzt, während als kinetische Energie über eine Zeiteinheit im Mittel

$$\frac{1}{2\mu}\cdot\frac{1}{2}\int\limits_{2\cdot 10^{-29}}^{4\cdot 10^{-20}} p^2\,\mathrm{d}p = \frac{14}{3}\cdot 10^{-20}\,\mathrm{J}$$

folgt. Die mittlere kinetische Energie des von den beiden Teilchen gebildeten makroskopischen Systems beträgt demnach

$$\overline{\varepsilon_{\text{kin}}} = 2\cdot\frac{1}{4}\left(3\cdot\frac{2}{3} + 1\cdot\frac{14}{3}\right)10^{-20}\,\mathrm{J} = \frac{10}{3}\cdot 10^{-20}\,\mathrm{J}.$$

Zeitliches und statistisches Mittel stimmen also überein.

Durch die Definition des Phasenraumes wird die Grundlage geschaffen, die thermodynamischen Zustandsfunktionen mit den Arbeitsmitteln der Statistik zu berechnen.

Zu diesem Zweck unterteilt man den Phasenraum in **Mikrozellen gleicher Größe**. Die Mikrozellen charakterisieren bestimmte **Mikrozustände**. Durch einen Mikrozustand werden Lage und Impuls jedes Einzelteilchens innerhalb bestimmter, von den Abmessungen der Mikrozellen abhängiger Grenzen festgelegt.

Physikalisch meßbar ist bei einem System gleicher Teilchen jedoch nur der **Makrozustand**. Für diesen ist es unwesentlich, welche Teilchen bestimmte Zellen besetzen. Maßgeblich ist allein, wie die Gesamtheit der Lage- und Impulskomponenten statistisch verteilt ist, wie also die einzelnen Lage- und Impulsbereiche mit Teilchen belegt sind. Ein Makrozustand umfaßt daher alle diejenigen Mikrozellen des Phasenraumes, die den gleichen physikalischen Zustand repräsentieren.

Jeder Mikrozustand trifft mit der gleichen **Wahrscheinlichkeit** ein. Ereignissen, die im Phasenraum durch gleichgroße Makrozellen repräsentiert werden, kommt daher die gleiche Wahrscheinlichkeit zu (Theorem von LIOUVILLE). Das Theorem von LIOUVILLE kann mit Hilfe der HAMILTONschen Gleichung bewiesen werden.

Auf Grund des Theorems von LIOUVILLE läßt sich aus der Zahl der Mikrozustände die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Makrozustandes ableiten.

Man bezeichnet diese Zahl der Mikrozustände, durch die ein vorgegebener Makrozustand verifiziert werden kann, als **statistisches Gewicht $W$ der Verteilung**. Das statistische Gewicht $W$ ist eine positive ganze Zahl. Dividiert man diese durch die Gesamtzahl aller physikalisch möglichen Mikrozustände, so erhält man die mathematische Wahrscheinlichkeit des Makrozustandes. In der statistischen Physik hat es sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, mit dem statistischen Gewicht $W$ einer Verteilung zu rechnen, während der mathematischen Wahrscheinlichkeit nur geringe Bedeutung zukommt.

Zur Charakterisierung eines Makrozustandes unterteilt man die betrachtete Zustandsgröße, z. B. die $z$-Komponente des Impulses, in Intervalle und gibt für jeden dieser Phasenbereiche die Belegung mit Teilchen an. Die zum gleichen Makrozustand gehörenden Mikrozustände unterscheiden sich allein dadurch, daß zwischen den einzelnen Phasenbereichen Teilchen vertauscht wurden, ohne jedoch die Belegungszahlen zu ändern. Da sich das statistische Gewicht $W$ eines Makrozustandes aus der Zahl der Mikrozustände ergibt, hat man also nur die Zahl der möglichen **Vertauschungen** zu bestimmen, um das statistische Gewicht $W$ angeben zu können.

Für eine Verteilung $N_1, N_2, \ldots, N_k$ von $N$ Teilchen auf $k$ Makrobereiche ergibt sich damit nach der NEWTONschen Formel (1.1./13) als Zahl möglicher Permutationen das statistische Gewicht

$$\boxed{W(N_1, N_2, \ldots, N_k) = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_k!}}. \tag{6}$$

Da $k$ Zellen durch $N$ Teilchen nach $k^N$ verschiedenen Möglickeiten belegt werden können, ist die mathematische Wahrscheinlichkeit eines Makrozustandes $N_1, N_2, \cdots, N_k$ durch

$$P(N_1, N_2, \ldots, N_k) = \frac{W(N_1, N_2, \ldots, N_k)}{k^N} = \frac{N!}{k^N N_1! N_2! \cdots N_k!} \tag{7}$$

gegeben.

**Beispiel 13**

Betrachtet wird die Geschwindigkeitsverteilung zweier Teilchen 1 und 2 auf die Phasenzellen 1 bis 16 nach Tabelle 20. Beide Teilchen seien nur längs der $z$-Achse mit Impulsen zwischen $-4 \cdot 10^{-20}$ kg m s$^{-1}$ und $+4 \cdot 10^{-20}$ kg m s$^{-1}$ beweglich. Die Unterteilung erfolgt in 4 gleiche Intervalle

$$\text{I } -4 \cdot 10^{-20} \leqq p_z < -2 \cdot 10^{-20}, \qquad \text{II } -2 \cdot 10^{-20} \leqq p_z < 0,$$
$$\text{III } 0 \leqq p_z < 2 \cdot 10^{-20}, \qquad \text{IV } 2 \cdot 10^{-20} \leqq p_z \leqq 4 \cdot 10^{-20}.$$

Daraus ergeben sich für die beiden Teilchen die in Tabelle 21 zusammengestellten 10 Makrozustände mit den durch Abzählung der zugehörigen Mikrozellen in Übereinstimmung mit (6) folgenden statistischen Gewichten $W$. Greift man etwa den Makrozustand Nr. 5 heraus, ein Teilchen im Bereich I, ein Teilchen im Bereich II, so ist dieser durch zwei Mikrozustände zu realisieren. Entweder kann Teilchen 1 in den Bereich I, Teilchen 2 in den Bereich II fallen (Mikrozelle 9), oder Teilchen 1 im Bereich II, Teilchen 2 im Bereich I liegen (Mikrozelle 14). Das statistische Gewicht der Verteilung beträgt somit $W = 2$.

Tabelle 21. Makrozustände zweier Massenpunkte

| Nr. | Belegung I | II | III | IV | Mikrozustände nach Tabelle 20 | Statistisches Gewicht $W$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 13 | 1 |
| 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 10 | 1 |
| 3 | 0 | 0 | 2 | 0 | 7 | 1 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 1 |
| 5 | 1 | 1 | 0 | 0 | 9,14 | 2 |
| 6 | 1 | 0 | 1 | 0 | 5, 15 | 2 |
| 7 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1, 16 | 2 |
| 8 | 0 | 1 | 1 | 0 | 6, 11 | 2 |
| 9 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2, 12 | 2 |
| 10 | 0 | 0 | 1 | 1 | 3, 8 | 2 |

Zur angenäherten Berechnung und zur analytischen Behandlung von Ausdrücken der Form $N_0!$ wendet man eine Näherungsformel an, die für $N_0 \gg 1$ gültig ist. Logarithmiert man,

$$\ln N_0! = \ln N_0 + \ln (N_0 - 1) + \cdots + \ln 2 + \ln 1,$$

so können für große Werte $N_0$ die Intervallabstände $\Delta N = 1$ als Differentiale $\mathrm{d}N$ gedeutet werden. Es folgt damit die Näherungsformel

$$\boxed{\ln N_0! \approx \int_0^{N_0} \ln N \, \mathrm{d}N = [N \ln N - 1]_1^{N_0} \approx N_0(\ln N_0 - 1)}\,. \tag{8}$$

Sie ist für die folgenden physikalischen Untersuchungen mit Werten $N_0$ in der Größenordnung $10^{26}$ ausreichend. Etwas genauer als die Näherungsformel (8) ist die

**Formel von Stirling**

$$N! \approx \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N . \qquad (8a)$$

Ein thermodynamisches System, d. h. die Besetzung seiner Phasenzellen, ändert sich so lange, bis der **Gleichgewichtszustand** hergestellt ist. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, daß das statistische Gewicht $W = W(N_1, \ldots, N_k)$ bzw. der natürliche Logarithmus dieser Größe zu einem Maximum wird. Die Besetzungszahlen variieren dabei derart, daß stets der **Energiesatz**

$$E = \sum_{i=1}^{k} N_i\, \varepsilon_i \qquad (9)$$

erfüllt ist, wobei $\varepsilon_i$ die Energie eines Teilchens im Phasenbereich $i$ bezeichnet.
Außerdem ist die **Zahl der Teilchen konstant** zu halten, d. h., es sind nur Zustände

$$\sum_{i=1}^{k} N_i = N \qquad (10)$$

zulässig.
Nimmt man an, die Besetzung $N_1, N_2, \ldots, N_k$ des Gleichgewichtszustandes sei bekannt, so muß die erste Variation (bzw. das totale Differential) für diesen Zustand gleich Null werden:

$$\delta \ln W = \delta \ln \frac{N!}{N_1!\,N_2!\cdots} = 0 . \qquad (11)$$

Aus (11) folgt

$$\delta \ln N! - \delta \ln N_1! - \delta \ln N_2! - \cdots = 0$$

bzw. mit der Näherungsformel (8)

$$\delta N\,(\ln N - 1) - \delta N_1\,(\ln N_1 - 1) - \delta N_2\,(\ln N_2 - 1) - \cdots = 0 .$$

Hieraus erhält man, wenn die Variationen wie Differentiale behandelt werden,

$$(\ln N - 1)\,\delta N + \delta N - (\ln N_1 - 1)\,\delta N_1 - \delta N_1 - (\ln N_2 - 1)\,\delta N_2 - \\ - \delta N_2 - \cdots = 0$$

bzw.

$$\ln N\,\delta N - \ln N_1\,\delta N_1 - \ln N_2\,\delta N_2 - \cdots = 0 .$$

Aus (10) ergibt sich

$$\delta N = \delta N_1 + \delta N_2 + \cdots,$$

womit folgt

$$-\ln\frac{N_1}{N}\,\delta N_1 - \ln\frac{N_2}{N}\,\delta N_2 - \cdots = 0 \quad \text{bzw.} \quad \sum_{i=1}^{k} \ln\frac{N_i}{N}\,\delta N_i = 0 . \qquad (12)$$

Von den $k$ Größen $\delta N_i$ sind wegen der beiden Nebenbedingungen (9) und (10) nur $k - 2$ frei wählbar. Um zwei weitere frei wählbare Größen zu erhalten, wird Glei-

chung (10) mit $\alpha$, Gleichung (9) mit $\beta$ multipliziert. Die **Lagrangeschen Multiplikatoren** $\alpha$ und $\beta$ bezeichnen zwei zunächst beliebig wählbare reelle Größen. Durch Variation entsteht aus (10)

$$\alpha \sum_{i=1}^{k} \delta N_i = \alpha \, \delta N = 0, \tag{13}$$

während man aus dem Energiesatz (9) die Beziehung

$$\beta \sum_{i=1}^{k} \varepsilon_i \, \delta N_i = 0 \tag{14}$$

erhält. (12), (13) und (14) addiert, liefert

$$\sum_{i=1}^{k} \left( \ln \frac{N_i}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) \delta N_i = 0. \tag{15}$$

Die Numerierung der Besetzungszahlen $N_i$ sei so gewählt, daß die beiden infolge der Nebenbedingungen (13) und (14) abhängig gewordenen Differentiale die Indizes 1 und 2 tragen. Um diese abhängigen Größen aus (15) zu entfernen, werden die Lagrangeschen Multiplikatoren $\alpha - 1$ und $\beta$ so gewählt, daß die beiden Gleichungen

$$\ln \frac{N_1}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_1 = 0, \tag{16}$$

$$\ln \frac{N_2}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_2 = 0 \tag{17}$$

erfüllt sind.

In (15) sind damit nur noch frei wählbare Variationen $\delta N_3, \delta N_4, \ldots, \delta N_k$ enthalten. Man kann diese z. B. bis auf $\delta N_3 \neq 0$ sämtlich gleich Null setzen. Damit folgt aus (15) in Verbindung mit (16) und (17)

$$\ln \frac{N_3}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_3 = 0. \tag{18}$$

Dieses Verfahren läßt sich sukzessive fortsetzen. Wählt man bis auf eine Variation $\delta N_j \neq 0$ sämtliche der frei wählbaren Größen $\delta N_i$ $(i \neq j)$ gleich Null, so ergibt sich

$$\ln \frac{N_j}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0. \tag{19}$$

In Verbindung mit den beiden durch Festsetzung der Lagrangeschen Multiplikatoren entstandenen Beziehungen (16) und (17) läßt sich die Richtigkeit der Beziehung (19) somit für sämtliche Werte

$$j = 1, 2, 3, \ldots, k \tag{20}$$

nachweisen.

(19) nach $N_j$ aufgelöst, führt auf die Besetzungszahl der Zelle $j$:

$$N_j = N\,\mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\varepsilon_j)}. \tag{21}$$

Für den Multiplikator $\alpha$ erhält man aus der auf Grund von (13) folgenden Bedingung

$$\sum_{i=1}^{k} N_i = N\,\mathrm{e}^{-\alpha} \sum_{i=1}^{k} \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_i} = N \tag{22}$$

die Beziehung

$$\mathrm{e}^{-\alpha} = \frac{1}{\sum\limits_{i=1}^{k} \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_i}} \tag{23}$$

bzw., wenn man zur einfacheren Berechnung die Summierung durch eine Integration ersetzt,

$$\mathrm{e}^{-\alpha} = \frac{1}{\int \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon(q,p)}\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p}. \tag{24}$$

Der Multiplikator $\beta$ hat nach Betrachtungen, die im Abschnitt 2.5. über das statistische Modell des idealen Gases durchgeführt werden, die Bedeutung

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{25}$$

Dabei bezeichnet

$$k = 1{,}3806 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}} \tag{26}$$

die **Boltzmann-Konstante**, $T$ die absolute Temperatur in K (Kelvin).
Somit ergibt sich als **Gibbssche Verteilungsformel** für den Gleichgewichtszustand

$$\boxed{N_i = N \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum\limits_{i=1}^{k} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \sim \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \tag{27}$$

bzw.

$$\boxed{\mathrm{d}N(q,p) = N \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{kT}}\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p}{\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{kT}}\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p}}. \tag{28}$$

Die GIBBSsche oder kanonische Verteilung wurde allgemein für die klassische Physik im Jahre 1901 von GIBBS abgeleitet.

Berücksichtigt man die BOLTZMANNsche Beziehung

$$\boxed{N_{\mathrm{A}} k = R = 8{,}314 \cdot 10^3\,\mathrm{J K^{-1}\,kmol^{-1}} = 1{,}986\,\mathrm{kcal\,K^{-1}\,kmol^{-1}}}, \tag{29}$$

so läßt sich das GIBBSsche Verteilungsgesetz auch in der Form

$$N_i \sim \mathrm{e}^{-\frac{U}{kT}}$$

schreiben. Dabei bezeichnet die AVOGADRO-Konstante

$$\boxed{N_{\mathrm{A}} = 6{,}02 \cdot 10^{26}\,\mathrm{kmol^{-1}}}$$

die Zahl der Moleküle je Kilomol. 1 kmol entspricht der Masse von $M_{\mathrm{r}}$ kg, wobei $M_{\mathrm{r}}$ die relative Molekülmasse der betreffenden Substanz angibt. $U_i$ bezeichnet somit die Energie eines Kilomol in dem durch die Phasenzelle repräsentierten Zustand.



**Probleme**

### 2.1.1. Boltzmann-Verteilung

Betrachtet wird ein Gas aus reinem Sauerstoff der Temperatur 300 K. Der Druck betrage 2 at. Berechnen Sie die Zahl der Moleküle in einem Raum von 1 mm³, deren Geschwindigkeitskoordinaten innerhalb der folgenden Grenzen liegen:

$$v_x = 200\,\mathrm{m/s} \cdots 202\,\mathrm{m/s}, \quad v_y = 450\,\mathrm{m/s} \cdots 455\,\mathrm{m/s}, \quad v_z = -300\,\mathrm{m/s} \cdots -299\,\mathrm{m/s}$$

**Lösung**

Die Problemstellung entspricht der Aufgabe, für ein System aus nur einem Molekül die Wahrscheinlichkeit $\mathrm{d}w$ zu bestimmen, dieses Molekül im vorgegebenen Geschwindigkeitsbereich anzutreffen. Nach dem GIBBSschen Energieverteilungsgesetz ist diese Wahrscheinlichkeit gleich

$$\mathrm{d}w = \frac{\mathrm{d}N}{N} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{kT}}\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p}{\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{kT}}\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p}. \tag{1}$$

Wir unterteilen den Phasenraum nach den Impulskomponenten des Gasteilchens, wobei wir uns entsprechend der Aufgabenstellung auf translatorische Bewegungen beschränken. Eine Unterteilung nach Rotationsbewegungen und intermolekularen Schwingungen ist ebensowenig erforderlich wie eine Unterteilung der Raumkoordinaten.
Die Energie $\varepsilon$ des Teilchens beträgt

$$\varepsilon = \varepsilon(q, p) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu}. \tag{2}$$

Damit folgt

$$dw = \frac{dN}{N} = \frac{e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2\mu kT}}\, d\Pi}{\int e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2\mu kT}}\, d\Pi} \tag{3}$$

mit

$$d\Pi = dp_x\, dp_y\, dp_z. \tag{4}$$

Das Volumen der Lagekoordinaten kürzt sich heraus.
Bei der Berechnung des Integrals im Nenner können wir an Stelle des dreifachen Integrals eine Produktzerlegung in drei einfache Integrale vornehmen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2\mu kT}}\, dp_x\, dp_y\, dp_z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2\mu kT}}\, dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2\mu kT}}\, dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2\mu kT}}\, dp_z. \tag{5}$$

Mit den Transformationen

$$p_x = \sqrt{2\mu kT}\,\xi, \qquad p_y = \sqrt{2\mu kT}\,\xi, \qquad p_z = \sqrt{2\mu kT}\,\xi \tag{6}$$

erhalten wir aus (5)

$$\int e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2\mu kT}}\, d\Pi = \left(\sqrt{2\mu kT}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi\right)^3. \tag{7}$$

Berücksichtigen wir die Formel

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi = \sqrt{\pi}, \tag{8}$$

so ergibt sich aus (7)

$$\int e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2\mu kT}}\, d\Pi = \sqrt{2\pi\mu kT^3}. \tag{9}$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein einzelnes, speziell herausgegriffenes Teilchen im Impulsraum

$$p_x \cdots p_x + dp_x, \qquad p_y \cdots p_y + dp_y, \qquad p_z \cdots p_z + dp_z$$

anzutreffen, beträgt somit nach (3)

$$\boxed{dw = \frac{e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2\mu kT}}\, dp_x\, dp_y\, dp_z}{\sqrt{2\pi\mu kT}}}\,. \quad \textbf{Boltzmann-Verteilung (1877)} \tag{10}$$

Besteht das makroskopische System aus $N$ Teilchen, so wird man daher

$$dN = N\, dw = N\,\frac{e^{-\frac{\mu(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}\, dv_x\, dv_y\, dv_z}{\sqrt{\frac{2\pi kT^3}{\mu}}} \tag{11}$$

Teilchen innerhalb des Geschwindigkeitsbereiches

$$v_x \cdots v_x + \mathrm{d}v_x, \qquad v_y \cdots v_y + \mathrm{d}v_y, \qquad v_z \cdots v_z + \mathrm{d}v_z$$

antreffen.
Ein Kilomol enthält $M_\mathrm{r}$ kg Sauerstoff ($M_\mathrm{r}$ relative Molekülmasse). Die Zahl der Moleküle je Kilomol ist durch die AVOGADROsche Zahl $N_\mathrm{A}$ gegeben. Es gilt somit

$$N_\mathrm{A}\mu = M_\mathrm{r}, \qquad \mu = \frac{M_\mathrm{r}}{N_\mathrm{A}}. \tag{12}$$

Setzen wir $M_\mathrm{r} = 32$ kg/kmol in (12) ein, so folgt

$$\mu = \frac{32\ \mathrm{kg/kmol}}{6{,}02 \cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol}^{-1}} = 5{,}316 \cdot 10^{-26}\ \mathrm{kg}$$

als Masse eines Sauerstoffmoleküls. Nach der **allgemeinen Gleichung für ideale Gase** gilt

$$\boxed{PV = nRT}. \tag{13}$$

Dabei gibt

$$n = \frac{N}{N_\mathrm{A}} \tag{14}$$

die Zahl der Kilomol an.
Den **Gasdruck** $P = 2$ at rechnen wir in Newton je Quadratmeter um:

$$P = 2\ \mathrm{kp\ cm^{-2}} = 2 \cdot 9{,}81\ \mathrm{N\ cm^{-2}} = 2 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4\ \mathrm{N\ m^{-2}}.$$

Mit diesen Werten folgt aus (13) und (14)

$$N = nN_\mathrm{A} = \frac{PV}{RT} N_\mathrm{A} = \frac{2 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \cdot 10^{-9}}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 300}\, 6{,}02 \cdot 10^{26} = 4{,}74 \cdot 10^{16}$$

als Zahl der Moleküle in 1 mm³.
Weiter erhalten wir nach (10)

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu kT} = \frac{\mu}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) =$$
$$= \frac{5{,}316 \cdot 10^{-26}}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\,[200^2 + 450^2 + (-300)^2] = 2{,}13,$$

$$\mathrm{e}^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2\mu kT}} = \mathrm{e}^{-2{,}13} = 0{,}118,$$

$$\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z = \mu^3\,\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z = (5{,}316 \cdot 10^{-26})^3 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 1 = 1{,}502 \cdot 10^{-75}\ \mathrm{kg^3\ m^3\ s^{-3}},$$

$$(2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}} = (2 \cdot 3{,}14 \cdot 5{,}316 \cdot 10^{-26} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300)^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{kg}^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{J}^{\frac{3}{2}} =$$
$$= 5{,}142 \cdot 10^{-68}\ \mathrm{kg^3\ m^3\ s^{-3}}.$$

Daraus folgt

$$\mathrm{d}N = N\,\mathrm{e}^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2\mu kT}}\,\frac{\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z}{(2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}}} = 4{,}74\cdot 10^{16}\cdot 0{,}118\cdot\frac{1{,}502\cdot 10^{-75}}{5{,}142\cdot 10^{-69}} = 163\cdot 10^6.$$

163 Millionen Sauerstoffmoleküle haben in einem Kubikmillimeter bei 26,84 °C Temperatur und 2 at Druck eine Geschwindigkeit innerhalb des angegebenen Bereiches.

## 2.1.2. Abgrenzung des Geschwindigkeitsbereiches durch Kugelkoordinaten

Ein Kubikzentimeter Wasserstoff sei auf 0,1 mbar Druck evakuiert und befinde sich auf einer Temperatur von 1000 K. Berechnen Sie die Zahl der $H_2$-Moleküle, die sich mit einer Geschwindig-

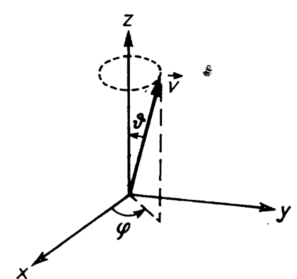



Bild 12. Kugelkoordinaten $\vartheta$, $\varphi$, $z$ und Cartesische Koordinaten $x$, $y$, $z$.

keit zwischen 5000 und 5010 m/s bewegen und deren Geschwindigkeitsvektor gegen die $z$-Achse nicht mehr als 1° geneigt ist (vgl. Bild 12). Wie groß ist die Masse dieser Moleküle? Die relative Molekülmasse des Wasserstoffes beträgt $M_r = 2{,}016$.

### Lösung

In der Formel für die BOLTZMANN-Verteilung schreiben wir allgemein

$$\mathrm{d}N = N\,\frac{\mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2\mu kT}}\,\mathrm{d}\Pi}{(2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}}}. \tag{1}$$

$p^2$ bezeichnet das Quadrat des Impulses;

$$\mathrm{d}\Pi = \mu^3\,\mathrm{d}\,\Omega$$

gibt das Differential des dreidimensionalen Impulsraumes an. Bei der Bestimmung dieses Differentials haben wir zu beachten, daß 1° dem Bogenmaß $\pi/180$ entspricht.

Wir berechnen zunächst auf der Einheitskugel die Fläche, die von den unter weniger als 1° gegen die $z$-Achse geneigten Geschwindigkeitsvektoren durchsetzt wird. Hierfür ergibt sich

$$\mathrm{d}A = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/180}\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = -2\pi\left(1-\frac{\pi^2}{2\cdot 180^2}\pm\cdots-1\right) = \frac{\pi^3}{180^2}. \tag{2}$$

Man erhält diese Größe auch, wenn man nach Bild 12 für den Kreisradius der durchsetzten Fläche

$$\varrho = \sin \mathrm{d}\vartheta = \mathrm{d}\vartheta$$

schreibt und diesen Wert in die Formel der Kreisfläche einsetzt:

$$\mathrm{d}A = \pi\,\varrho^2 = \pi\,\mathrm{d}\vartheta^2 = \frac{\pi^3}{180^2}\,.$$

Für das Impulsdifferential folgt damit

$$\mathrm{d}\Pi = \mu^3\,\mathrm{d}\Omega = \mu^3 v^2\,\mathrm{d}A\,\mathrm{d}v = \mu^3 v^2\,\frac{\pi^3}{180^2}\,\mathrm{d}v. \tag{3}$$

Dividieren wir diesen Ausdruck durch den im Nenner stehenden Wert $(2\pi\mu kT)^{3/2}$, so erhalten wir die dimensionslose Größe

$$\frac{\mathrm{d}\Pi}{\sqrt{2\pi\mu kT}^3} = \frac{v^2\,\mathrm{d}v}{180^2}\sqrt{\frac{\pi\mu}{2kT}}^3 = \frac{v^2\,\mathrm{d}v}{180^2}\sqrt{\frac{\pi M_\mathrm{r}}{2RT}}^3\,. \tag{4}$$

Die vorgegebenen Zahlen liefern

$$\frac{(5\cdot 10^3)^2\cdot 10}{180^2}\sqrt{\frac{3{,}14\cdot 2{,}016}{2\cdot 8{,}314\cdot 10^3\cdot 10^3}}^3 = 0{,}182\cdot 10^{-5}.$$

Als Zahl der Moleküle in 1 cm³ folgt

$$N = N_\mathrm{A}\,\frac{PV}{RT} = \frac{PV}{kT}\,. \tag{5}$$

Für den **Druck** $\boldsymbol{P}$ ergibt sich mit der Umrechnung

$$\boxed{1\ \mathrm{mbar} = 10^2\ \mathrm{N\,m^{-2}}}$$

die Größe

$$P = 0{,}1\cdot 10^2\,\mathrm{N\,m^{-2}} = 10\,\mathrm{N\,m^{-2}}.$$

Schreiben wir

$$V = 1\ \mathrm{cm^3} = 10^{-6}\,\mathrm{m^{-3}},$$

so folgt nach (5) als Zahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter

$$N = \frac{10\cdot 10^{-6}}{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 1000} = 7{,}24\cdot 10^{14}.$$

Für den Exponenten in (1) erhalten wir

$$\frac{p^2}{2\mu kT} = \frac{M_\mathrm{r} v^2}{2RT} = \frac{2{,}016\cdot(5\cdot 10^3)^2}{2\cdot 8{,}314\cdot 10^3\cdot 10^3} = 3{,}035,$$

woraus sich

$$\mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2\mu kT}} = \mathrm{e}^{-3{,}035} = 0{,}0482$$

ergibt.

Damit folgt für die Zahl der zu bestimmenden Moleküle

$$\mathrm{d}N = N\,\mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2\mu kT}} \frac{\mathrm{d}\Pi}{(2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}}} = 7{,}24 \cdot 10^{14} \cdot 0{,}0482 \cdot 0{,}182 \cdot 10^{-5} = 6{,}34 \cdot 10^{7}.$$

Die Masse $\mathrm{d}m$ dieser Moleküle beträgt

$$\mathrm{d}m = M_\mathrm{r} \frac{\mathrm{d}N}{N_\mathrm{A}} = 2{,}016 \frac{6{,}34 \cdot 10^7}{6{,}02 \cdot 10^{26}}\ \mathrm{kg} = 2{,}12 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{kg}.$$

63,4 Millionen Wasserstoffmoleküle mit einer Gesamtmasse von $2{,}12 \cdot 10^{-19}$ kg bewegen sich bei 0,1 mbar Druck und 1000 K Temperatur in einem Kubikzentimeter mit einer Geschwindigkeit zwischen 5000 und 5010 m/s in der angegebenen Richtung.

### 2.1.3. Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung

Wie hoch ist in Stickstoff bei 0 °C der Anteil der Moleküle mit einer Geschwindigkeit zwischen 250 und 260 m s$^{-1}$? Die relative Molekülmasse für Stickstoff beträgt $M_\mathrm{r} = 28{,}013$.

**Lösung**

Wir gehen aus vom BOLTZMANNschen Verteilungsgesetz

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2\mu kT}}\,\mathrm{d}\Pi}{\sqrt{2\pi\mu kT}^3}. \tag{1}$$

Den **Geschwindigkeitsraum** zerlegen wir in Kugelschalen. Als Volumen der Kugelschale vom Radius $v$ mit der Wandstärke $dv$ erhalten wir

$$\mathrm{d}\Omega = 4\pi v^2\,\mathrm{d}v. \tag{2}$$

Damit folgt als Differential des Impulsraumes

$$\mathrm{d}\Pi = 4\pi\mu^3 v^2\,\mathrm{d}v. \tag{3}$$

(3) in (1) eingesetzt, ergibt die MAXWELL-BOLTZMANNsche Geschwindigkeitsverteilung

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2\,\mathrm{e}^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}\,\mathrm{d}v}{\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}^3} = f(v)\,\mathrm{d}v}. \tag{4}$$

Sie bezieht sich auf die Beträge $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$.
Mit den angegebenen Zahlen erhalten wir im Exponenten

$$\frac{\mu v^2}{2kT} = \frac{M_\mathrm{r} v^2}{2N_\mathrm{A} kT} = \frac{M_\mathrm{r} v^2}{2RT} = \frac{28{,}013 \cdot 250^2}{2 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 273{,}16} = 0{,}386.$$

Hieraus folgt

$$e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} = e^{-0{,}386} = 0{,}679.$$

Weiter ergibt sich

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2\,\mathrm{d}v}{\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}^3} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2\,\mathrm{d}v}{\sqrt{\frac{2RT}{M_r}}^3} = \frac{4 \cdot 250^2 \cdot 10}{\sqrt{3{,}1416}\sqrt{\frac{2 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 273{,}16}{28{,}013}}^3} = 0{,}0216.$$

Damit erhalten wir

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = 0{,}0216 \cdot 0{,}679 = 0{,}0147$$

als Anteil der Moleküle mit einer Geschwindigkeit zwischen 250 und 260 m/s. Das entspricht je Kilomol

$$N_A \frac{\mathrm{d}N}{N} = 6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 0{,}0147 = 8{,}82 \cdot 10^{24}$$

Molekülen im vorgegebenen Geschwindigkeitsbereich.

### 2.1.4. Das Maximum der Verteilungsdichte

Bestimmen Sie die Geschwindigkeit größter Verteilungsdichte für Wasserstoff und für Helium, wenn die Temperatur 0 °C beträgt. Die relativen Molekülmassen für Wasserstoff und für Helium betragen $M_{H_2} = 2{,}016$, $M_{He} = 4{,}003$.

**Lösung**

Die Verteilung der Gasmoleküle auf die Geschwindigkeiten $v$ ist durch die Formel (2.1.3./4)

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = f(v)\,\mathrm{d}v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2\,e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}}{\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^{\frac{3}{2}}}\,\mathrm{d}v \tag{1}$$

festgelegt. Zur Bestimmung des Maximums der Verteilungsdichte $f(v)$ differenzieren wir nach der Geschwindigkeit $v$ und erhalten

$$\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} 2v \left(1 - \frac{\mu v^2}{2kT}\right) e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}. \tag{2}$$

Soll die Verteilungsdichte für die Geschwindigkeit $v = v_{max}$ ein Maximum annehmen, so muß die erste Ableitung verschwinden. Damit folgt aus (2), $N_A k = R$, $N_A \mu = M_r$ berücksichtigt,

$$\boxed{v_{max} = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_r}}}. \tag{3}$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit größter Verteilungsdichte für Wasserstoff setzen wir die vorgegebenen Zahlen ein und erhalten

$$v_{\max H_2} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 273{,}16}{2{,}016}}\ \mathrm{m\,s^{-1}} = 1500\ \mathrm{m\,s^{-1}}.$$

Wasserstoff besitzt bei $v = 1500$ m/s das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung.
Wir bilden das Verhältnis der Geschwindigkeiten größter Verteilungsdichte für zwei verschiedene Gase, bei denen Druck und Temperatur gleich sind. Aus (3) ergibt sich für Wasserstoff und Helium

$$\frac{v_{\max \mathrm{He}}}{v_{\max H_2}} = \sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_{\mathrm{He}}}}. \tag{4}$$

Damit folgt

$$v_{\max \mathrm{He}} = v_{\max H_2} \sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_{\mathrm{He}}}} = 1500 \sqrt{\frac{2{,}016}{4{,}003}}\ \mathrm{m\,s^{-1}} = 1064\ \mathrm{m\,s^{-1}}.$$

Das Maximum der Geschwindigkeiten liegt für Helium bei $v = 1064$ m/s.

## 2.1.5.* Mittlerer Betrag der Geschwindigkeit, mittlere Energie, Streuquadrat der Geschwindigkeit

Berechnen Sie für Wasserstoff von 0 °C den mittleren Betrag der Geschwindigkeit, die mittlere Energie und das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit. Vergleichen Sie die Ergebnisse mit der Geschwindigkeit $v_{\max}$ größter Verteilungsdichte.

### Lösung

Der Mittelwert $\bar{v}$ folgt aus der Verteilungsdichte (2.1.3./4)

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}^3}\, v^2\, \mathrm{e}^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} \tag{1}$$

nach der Formel

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v)\, \mathrm{d}v. \tag{2}$$

Zur Berechnung der auftretenden Integrale

$$\boxed{J_\alpha = \int_0^\infty x^\alpha\, \mathrm{e}^{-\beta x^2}\, \mathrm{d}x} \tag{3a}$$

transformieren wir

$$y = \beta x^2$$

und erhalten

$$\boxed{J_\alpha = \frac{1}{2}\beta^{-\frac{\alpha+1}{2}}\int_0^\infty e^{-y}y^{\frac{\alpha-1}{2}}\,dy = \frac{1}{2}\beta^{-\frac{\alpha+1}{2}}\,\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{2}\right) \quad (\alpha > -1, \beta > 0)}. \tag{3}$$

Dabei bedeutet $\Gamma(x)$ die **Gammafunktion.** Für diese gilt allgemein

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x). \tag{4}$$

Bezeichnet $n$ eine positive ganze Zahl, so bestehen die Funktionalgleichungen

$$\boxed{\Gamma(n+1) = n!}, \tag{5}$$

$$\boxed{\Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{n!\,2^{2n}}\sqrt{\pi}}. \tag{6}$$

Wir setzen (1) in (2) ein und erhalten mittels (3)

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}^3}\int_0^\infty v^3\,e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}\,dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}\,\Gamma(2). \tag{7}$$

Nach (5) ist $\Gamma(2) = 1! = 1$. Berücksichtigen wir $N_A k = R$, $N_A\mu = M_r$, so folgt

$$\boxed{\bar{v} = \frac{2\sqrt{2kT}}{\sqrt{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}}. \tag{8}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen ergibt sich

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8\cdot 8{,}314\cdot 10^3\cdot 273{,}16}{3{,}1416\cdot 2{,}016}}\ \mathrm{m\,s^{-1}} = 1694\ \mathrm{m\,s^{-1}} \tag{9}$$

als mittlere Geschwindigkeit der Wasserstoffmoleküle bei 0 °C.
Die mittlere kinetische Energie $\varepsilon$ eines Moleküls ergibt sich aus der Formel

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\mu}{2}\,\overline{v^2} = \frac{\mu}{2}\int v^2 f(v)\,dv. \tag{10}$$

Wir setzen (1) in (10) ein und erhalten

$$\bar{\varepsilon} = \sqrt{\frac{\mu^5}{2\pi k^3T^3}}\int_0^\infty v^4\,e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}\,dv. \tag{11}$$

Mittels (3) und (6) folgt aus (11)

$$\boxed{\bar{\varepsilon} = \frac{2kT}{\sqrt{\pi}}\,\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\,kT}\,. \tag{12}$$

Jeder der drei Freiheitsgrade trägt hiernach zur kinetischen Energie den Anteil $kT/2$ bei, in Übereinstimmung mit dem im nachfolgenden Abschnitt behandelten Gleichverteilungssatz der klassischen Statistik.

Wie ein Vergleich der Formeln (8) und (12) zeigt, stimmt das Quadrat der mittleren Geschwindigkeit

$$\bar{v}^2 = \frac{8kT}{\pi\mu} \tag{13}$$

nicht überein mit dem Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrates

$$\overline{v^2} = \frac{3}{\mu}\,kT\,. \tag{14}$$

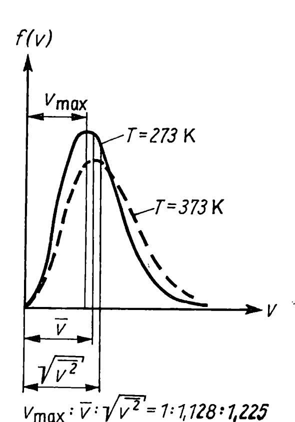



Bild 13. Maximum der Geschwindigkeitsverteilung $v_{\max}$, mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$, Wurzel aus dem Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrates $\sqrt{\overline{v^2}}$.

Beide Werte weichen vom Quadrat der Geschwindigkeit größter Verteilungsdichte ab, das durch

$$v_{\max}^2 = \frac{2kT}{\mu} \tag{15}$$

gegeben ist (vgl. Bild 13).

Im Falle des Wasserstoffmoleküls erhalten wir als mittlere Energie der Translation

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \cdot 1{,}380 \cdot 10^{-23} \cdot 273{,}16\ \mathrm{J} = 5{,}654 \cdot 10^{-21}\ \mathrm{J}\,.$$

Für das Kilomol eines idealen Gases ergibt sich aus (12) als Translationsenergie

$$E_{\text{kin}} = N_{\mathrm{A}}\,\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}\,RT\,. \tag{16}$$

2,016 kg Wasserstoff enthalten somit bei 0 °C die Translationsenergie

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 273{,}16\,\text{J} = 3{,}40 \cdot 10^3\,\text{kJ},$$

das entspricht

$$E_{\text{kin}} = 0{,}239 \cdot 3{,}40 \cdot 10^3\,\text{kcal} = 814\,\text{kcal}.$$

Das Streuquadrat erhalten wir nach der allgemeinen Definition mittels

$$\sigma^2 = \int (v - \bar{v})^2 f(v)\,\mathrm{d}v. \tag{17}$$

Hieraus folgt

$$\sigma^2 = \int v^2 f(v)\,\mathrm{d}v - 2\bar{v} \int v f(v)\,\mathrm{d}v + \bar{v}^2 \int f(v)\,\mathrm{d}v = \overline{v^2} - 2\bar{v}\bar{v} + \bar{v}^2 = \overline{v^2} - \bar{v}^2. \tag{18}$$

Unter Anwendung der Formeln (8) und (14) ergibt sich aus (18)

$$\sigma^2 = \overline{v^2} - \bar{v}^2 = \frac{kT}{\mu}\left(3 - \frac{8}{\pi}\right) = 0{,}4535\,\frac{kT}{\mu}. \tag{19}$$

Als Streuung folgt damit

$$\sigma = 0{,}6734 \sqrt{\frac{kT}{\mu}} = 0{,}6734 \sqrt{\frac{RT}{M_r}}. \tag{20}$$

Für Wasserstoff erhalten wir bei 0 °C

$$\sigma_{H_2} = 0{,}6734 \sqrt{\frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 273{,}16}{2{,}016}\,\text{m}^2\,\text{s}^{-2}} = 715\,\text{m}\,\text{s}^{-1}.$$

## 2.1.6. Barometrische Höhenformel für Luft als einheitliches Gas

Untersuchen Sie die Abnahme des Luftdruckes mit zunehmender Höhe, wenn die Temperatur konstant gleich 0 °C ist und der Druck in Meereshöhe $P_0 = 1013$ mbar $= 1$ atm $= 1{,}013 \cdot 10^5\,\text{N/m}^2$ beträgt (Normalverhältnisse). Für welche Höhenzunahme sinken Luftdruck und Dichte auf die Hälfte? Der Berechnung ist die Luftzusammensetzung nach Tabelle 22 zugrunde zu legen.

Tabelle 22. Zusammensetzung trockener Luft

| Laufende Nr. | $i$ | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| Gas | | $N_2$ | $O_2$ | Ar | $CO_2$ |
| Anteil | $p_i$ | 0,7809 | 0,2095 | 0,0093 | 0,0003 |
| Relative Molekülmasse | $M_i$ | 28,013 | 31,999 | 39,948 | 44,010 |

**Lösung**

In der vorzunehmenden Berechnung fassen wir in erster Näherung Luft als einheitliches Gas auf. Die relative Molekülmasse $M_r$ dieses Gases ergibt sich aus Tabelle 22 nach der Formel

$$M_r = \sum_i p_i M_i. \tag{1}$$

Mit den vorliegenden Zahlen erhalten wir

$$M_r = 28{,}97. \tag{2}$$

Unter den bestehenden Normalverhältnissen erhalten wir für das molare Volumen in Höhe des Meeresspiegels

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 273{,}16}{1013 \cdot 10^2} \text{ m}^3\text{ kmol}^{-1} = 22{,}4 \text{ m}^3\text{ kmol}^{-1}. \tag{3}$$

Wir betrachten eine senkrecht zur Erdoberfläche nach oben gerichtete Luftsäule vom Querschnitt 1 m² (vgl. Bild 14).

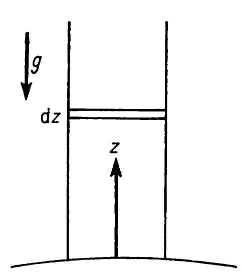



Bild 14. Luftsäule.

Für die Zahl d$N$ der Gasteilchen in einer Luftschicht der Dicke d$z$ erhalten wir nach dem GIBBSschen Energieverteilungsgesetz (2.1./28)

$$\mathrm{d}N = f\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p = \frac{N\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p}{\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p}. \tag{4}$$

Darin bedeutet $N$ die Gesamtzahl der Gasteilchen in der abgegrenzten Luftsäule.
Bei Berechnung der Energie eines Teilchens, das sich in der Höhe $z$ befindet, können wir uns auf die potentielle Energie beschränken. Nach Bild 14 ist die Fallbeschleunigung $-g$ gegen die $z$-Achse gerichtet. Ein Teilchen in der Höhe $z$ besitzt demnach die potentielle Energie

$$\varepsilon = -\mu \int_0^z -g\,\mathrm{d}z = \mu g z. \tag{5}$$

Dabei bedeutet $\mu$ die Masse des Teilchens.
Die Energie $\varepsilon$ eines Teilchens ist nur von der $z$-Koordinate abhängig. Dagegen tritt eine Abhängigkeit von den Lagekoordinaten $y$ und $x$ nicht auf. Man kann daher den Ausdruck d$x$ d$y$ im Zähler gegen $\int$ d$x$ d$y$ im Nenner herauskürzen. Das gleiche gilt für die Impulskoordinaten. Zwar ist die Energie eines Teilchens von seinen Impulskoordinaten abhängig, das wirkt sich jedoch nicht auf die Verteilung im Erdschwerefeld aus. Es folgt daher aus (4)

$$\mathrm{d}N = \frac{N\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(z)}{kT}}\,\mathrm{d}z}{\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(z)}{kT}}\,\mathrm{d}z}. \tag{6}$$

Wir fassen die von der Höhe $z$ unabhängigen Glieder zu einem konstanten Ausdruck

$$C = \frac{N}{\int\limits_0^\infty e^{-\frac{\mu g z}{kT}} \, dz} = \frac{N\mu g}{kT}$$

zusammen. Damit erhalten wir aus (6)

$$dN = C\, e^{-\frac{\mu g z}{kT}} \, dz. \tag{7}$$

Die Größe $\frac{dN}{dz}$ ist proportional der Dichte $\varrho$ des Gases. Daher ergibt sich als Dichte der Luft in der Höhe $z$:

$$\varrho = \varrho_0 \, e^{-\frac{\mu g z}{kT}}. \tag{8}$$

$\varrho_0$ bezeichnet dabei die Dichte für $z = 0$.
Den Exponenten der Verteilungsdichte (8) können wir nach der allgemeinen Gasgleichung umformen:

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{M_r}{RT} = \frac{M_r}{P_0 V} = \frac{\varrho_0}{P_0}. \tag{9}$$

(9) in (8) eingesetzt, ergibt die barometrische Höhenformel

$$\boxed{\varrho(z) = \varrho_0 \, e^{-\frac{\varrho_0 g}{P_0} z}}. \tag{10}$$

Wir berechnen die Höhe $z = H$, über die ein Druckabfall auf den halben Wert erfolgt. Nach (10) muß gelten

$$\varrho_0 \, e^{-\frac{\varrho_0 g H}{P_0}} = \frac{\varrho_0}{2}, \tag{11}$$

woraus durch Logarithmieren folgt

$$H = \frac{P_0}{\varrho_0 g} \ln 2. \tag{12}$$

Mit den vorliegenden Werten erhalten wir

$$H = \frac{1013 \cdot 10^2}{1{,}293 \cdot 9{,}81} \, 0{,}693 \text{ m} = 5{,}5 \text{ km}.$$

Druckabfall auf den halben Wert erfolgt in Luft über eine Höhe von 5,5 km.

### 2.1.7. Messung der Avogadroschen Zahl nach Perrin

Zur Messung der Avogadroschen Zahl $N_A$ wurde von Perrin die Verteilung von Gummiguttkörnern in Wasser untersucht. Die Masse eines Teilchens betrug $\mu = 1{,}25 \cdot 10^{-16}$ kg, für das Volumen wurden $V = 1{,}03 \cdot 10^{-19}$ m³ ermittelt. Die Temperatur werde mit 4 °C angenommen.

Bestimmen Sie die Höhe $H$, über die ein Abfall der Verteilungsdichte auf den halben Wert erfolgt. Wie genau muß die Messung sein, wenn der Fehler bei Berechnung der AVOGADROschen Zahl nicht größer als fünf Prozent sein soll?

**Lösung**

Bei der Berechnung der wirksamen Masse $\mu$ eines Teilchens haben wir den Auftrieb abzuziehen. Bezeichnen wir die Dichte der verdrängten Flüssigkeit mit $\varrho_F$, so folgt für die wirksame Masse

$$\mu_{\text{eff}} = \mu - \varrho_F \cdot V = (1{,}25 \cdot 10^{-16} - 1000 \cdot 1{,}03 \cdot 10^{-19})\,\text{kg} = 0{,}22 \cdot 10^{-16}\,\text{kg}. \tag{1}$$

Nach der barometrischen Höhenformel (2.1.6./10) haben wir für die Verteilungsdichte der Körner zu schreiben

$$\varrho = \varrho_0\, \mathrm{e}^{-\frac{\mu_{\text{eff}} g z}{kT}}. \tag{2}$$

Hieraus ergibt sich für die Höhe $H$, über die ein Abfall der Größe $\varrho$ auf den halben Wert erfolgt,

$$H = \frac{kT \ln 2}{\mu_{\text{eff}} g} = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 277{,}16 \cdot 0{,}693}{0{,}22 \cdot 10^{-16} \cdot 9{,}81}\,\text{m} = 12{,}3\,\mu\text{m}. \tag{3}$$

Über eine Höhe von nur 12,3 μm verringert sich die Verteilungsdichte der Gummiguttkörner auf die Hälfte.
Zur Bestimmung der AVOGADROschen Zahl

$$N_A = \frac{R}{k} \tag{4}$$

lösen wir (3) nach $k$ auf und setzen den erhaltenen Wert in (4) ein. Damit folgt

$$N_A = \frac{RT \ln 2}{\mu_{\text{eff}} g H}. \tag{5}$$

Für den Meßfehler $\Delta N_A$ ergibt sich durch Linearisierung

$$\Delta N_A = \mathrm{d}N_A = \frac{\mathrm{d}N_A}{\mathrm{d}H}\,\mathrm{d}H = \frac{RT}{\mu_{\text{eff}} g} \ln 2 \,\frac{\mathrm{d}\,\frac{1}{H}}{\mathrm{d}H}\,\mathrm{d}H,$$

woraus folgt

$$\mathrm{d}N_A = -\frac{RT \ln 2}{\mu_{\text{eff}} g H^2}\,\mathrm{d}H.$$

Soll

$$\frac{\mathrm{d}N_A}{N_A} < 0{,}05$$

sein, so muß gelten:

$$\frac{\mathrm{d}N_A}{N_A} = -\frac{\mathrm{d}H}{H} < 0{,}05.$$

Hieraus erhalten wir für die erforderliche Meßgenauigkeit

$$|\mathrm{d}H| < 0{,}05H = 0{,}615\ \mu\mathrm{m}.$$

Soll die AVOGADROsche Zahl $N_A$ durch den PERRINschen Versuch bis auf einen Fehler von 5% bestimmt werden, so muß aus der Abzählung der einzelnen Körner die Abnahme der Dichte auf den halben Wert mit einer Genauigkeit der Höhenmessung von 0,615 μm bestimmt werden.

## 2.1.8.* Zentrifuge — Trennen von Emulsionen

Eine zylindrische Zentrifuge rotiert mit der Frequenz $f = 1500\ \mathrm{s}^{-1}$. Der Durchmesser des Zylinders beträgt $2r_0 = 0{,}20$ m, seine Länge ist $l = 0{,}5$ m. Im Zylinder befindet sich eine Emulsion aus Protein und Wasser mit $m = 0{,}25$ kg Proteingehalt. Die relative Molekülmasse des Proteins beträgt $M_r = 380$, die Dichte $\varrho_P = 1{,}08\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$. Bestimmen Sie die Teilchendichte in der Achse und am Rand der Zentrifuge. Wie groß ist die Masse der Proteinsubstanz in der Randzone des Zylinders mit der Breite $b = 5$ mm? Die Temperatur betrage 4 °C.

**Lösung**

Das Protein erfährt in der Flüssigkeit einen Auftrieb. Bezeichnen wir mit $\varrho_F$ die Dichte des Wassers, so folgt für die wirksame Masse eines Teilchens

$$\mu_{\mathrm{eff}} = \mu\,\frac{\varrho_P - \varrho_F}{\varrho_P} = \frac{M_r}{N_A}\,\frac{\varrho_P - \varrho_F}{\varrho_P}. \tag{1}$$

Im vorliegenden Fall erhalten wir

$$\mu_{\mathrm{eff}} = \frac{380}{6{,}02\cdot 10^{26}}\,\frac{1{,}08-1}{1{,}08}\ \mathrm{kg} = 4{,}68\cdot 10^{-26}\ \mathrm{kg}.$$

Die Zentrifugalbeschleunigung beträgt

$$a = \omega^2 r; \tag{2}$$

sie ist in Richtung des Radiusvektors orientiert. Bringt man gegen die Zentrifugalkraft ein Teilchen von der Peripherie zu einem Punkt mit dem Achsenabstand $r$, so hat man gegen das System die Energie

$$W = -\mu_{\mathrm{eff}}\int_{r_0}^{r}\omega^2 r\ \mathrm{d}r = \frac{\mu_{\mathrm{eff}}\,\omega^2\,(r_0^2 - r^2)}{2} \tag{3}$$

aufzuwenden. Es bezeichne $N_0$ die Teilchendichte an der Peripherie $r = r_0$. Nach dem Energieverteilungsgesetz ergibt sich für die Teilchendichte im Abstand $r$ von der Zylinderachse

$$N(r) = N_0\,\mathrm{e}^{-\frac{W}{kT}} = N_0\,\mathrm{e}^{-\frac{\mu_{\mathrm{eff}}\omega^2(r_0^2-r^2)}{2kT}}. \tag{4}$$

Der Wert $N_0$ folgt aus der Normierungsbedingung. Beträgt die Gesamtzahl der Proteinmoleküle $N$, so muß gelten

$$2\pi l\int_0^{r_0} rN(r)\ \mathrm{d}r = N. \tag{5}$$

Wir setzen (4) in (5) ein und lösen nach $N_0$ auf. Damit erhalten wir

$$N_0 = \frac{N}{2\pi l \int\limits_0^{r_0} r\, \mathrm{e}^{-\frac{\mu_{\text{eff}}\omega^2 r^2}{2kT}}\, \mathrm{d}r}. \tag{6}$$

Zur Auswertung des Integrals im Nenner substituieren wir

$$\frac{\mu_{\text{eff}}\, \omega^2 r^2}{2kT} = \xi, \tag{7}$$

woraus folgt

$$\int\limits_0^{r_0} r\, \mathrm{e}^{-\frac{\mu_{\text{eff}}\omega^2 r^2}{2kT}}\, \mathrm{d}r = \frac{kT}{\mu_{\text{eff}}\, \omega^2} \int\limits_0^{\frac{\mu_{\text{eff}}\omega^2 r_0^2}{2kT}} \mathrm{e}^{-\xi}\, \mathrm{d}\xi = \frac{kT}{\mu_{\text{eff}}\, \omega^2} \left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\mu_{\text{eff}}\omega^2 r_0^2}{2kT}}\right). \tag{8}$$

(8) in (6) eingesetzt, ergibt

$$N_0 = \frac{N \mu_{\text{eff}} \omega^2}{2\pi l kT \left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\mu_{\text{eff}}\omega^2 r_0^2}{2kT}}\right)}. \tag{9}$$

Als Verteilungsdichte der Proteinmoleküle folgt somit

$$N(r) = \frac{N \mu_{\text{eff}}\, \omega^2}{2\pi l kT \left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\mu_{\text{eff}}\omega^2 r_0^2}{2kT}}\right)}\, \mathrm{e}^{-\frac{\mu_{\text{eff}}\omega^2}{2kT}(r_0^2 - r^2)}. \tag{10}$$

Für das Verhältnis der Verteilungsdichten an der Peripherie $r = r_0$ und in der Achse erhalten wir nach (10)

$$\frac{N_0}{N(0)} = \frac{N(r_0)}{N(0)} = \mathrm{e}^{\frac{\mu_{\text{eff}}\omega^2 r_0^2}{2kT}}. \tag{11}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt

$$\frac{N(0{,}10)}{N(0)} = \mathrm{e}^{\frac{4{,}68 \cdot 10^{-26}(1500 \cdot 2 \cdot 3{,}1416 \cdot 0{,}1)^2}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 277{,}16}} = \mathrm{e}^{5{,}434} = 10^{2{,}360} = 229.$$

Die Verteilungsdichte der Proteinmoleküle beträgt bei den vorgegebenen Rotationsverhältnissen an der Peripherie der Zentrifuge das 229fache gegenüber der Verteilungsdichte in der Achse. Für die Gesamtzahl $N$ der Moleküle erhalten wir

$$N = N_{\text{A}} \frac{m}{M_{\text{r}}} = 6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot \frac{0{,}25}{380} = 3{,}96 \cdot 10^{23}. \tag{12}$$

Damit folgt aus (9) unter Verwendung des in (11) errechneten Wertes für die Teilchendichte an der Peripherie

$$N_0 = \frac{3{,}96 \cdot 10^{23} \cdot 4{,}68 \cdot 10^{-26} (2 \cdot 3{,}1416 \cdot 1500)^2}{2 \cdot 3{,}1416 \cdot 0{,}5 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 277{,}16 (1 - \mathrm{e}^{-5{,}434})}\, \mathrm{m}^{-3} = 1{,}376 \cdot 10^{26}\, \mathrm{m}^{-3},$$

während die Teilchendichte in der Achse nur

$$N(0) = \frac{1{,}376 \cdot 10^{26}}{229}\,\mathrm{m}^{-3} = 6{,}01 \cdot 10^{23}\,\mathrm{m}^{-3}$$

beträgt. Für die Zahl $N_r$ der Proteinmoleküle in einer Randschicht der Breite $b = 0{,}005$ m erhalten wir

$$N_r = l \int_0^{r_0} 2\pi r N(r)\,\mathrm{d}r = 2\pi l N \int_{r_0-b}^{r_0} r\,\mathrm{e}^{-\frac{\mu_{\mathrm{eff}}\omega^2(r_0^2-r^2)}{2kT}}\,\mathrm{d}r. \tag{13}$$

Wendet man zur Auswertung des Integrals (13) die Transformation (7) an, so ergibt sich

$$N_r = \frac{2\pi l N k T}{\mu_{\mathrm{eff}}\,\omega^2}\left[1 - \mathrm{e}^{-\frac{\mu_{\mathrm{eff}}\omega^2 b(2r_0-b)}{2kT}}\right]. \tag{14}$$

Die Proteinmasse $m_r$ im Randbereich der Breite $b$ folgt auf Grund der Beziehung

$$m_r = \frac{N_r}{N}\,m = \frac{N_r}{N_{\mathrm{A}}}\,M_{\mathrm{r}}. \tag{15}$$

Setzt man $N_0$ aus (9) in (14) ein, so ergibt sich schließlich

$$m_r = m\,\frac{1 - \exp\left[-\dfrac{\mu_{\mathrm{eff}}\,\omega^2 b(2r_0 - b)}{2kT}\right]}{1 - \exp\left(-\dfrac{\mu_{\mathrm{eff}}\,\omega^2 r_0^2}{2kT}\right)}. \tag{16}$$

Im vorliegenden Spezialfall erhalten wir nach (11)

$$m_r = 0{,}250\,\frac{1 - \exp\left[-\dfrac{4{,}68 \cdot 10^{-26}(2 \cdot 3{,}14 \cdot 1\,500)^2 \cdot 0{,}005(0{,}2 - 0{,}005)}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 277{,}2}\right]}{1 - \dfrac{1}{229}}\,\mathrm{kg} =$$

$$= 0{,}118\ \mathrm{kg}.$$

In der 5 mm breiten Randschicht befinden sich 47,3% aller Proteinmoleküle, das entspricht 0,118 kg.

## 2.1.9. Osmotischer Druck

Leiten Sie aus der Energieverteilung das Gesetz über den osmotischen Druck in Lösungen ab. Wie groß ist der osmotische Druck in einer Lösung der Temperatur 75 °C, wenn in 4 l Lösungsmittel 10 g Glykol $(CH_2OH)_2$ ($M_{\mathrm{r}} = 62{,}0$) und 15 g Methylalkohol $CH_3OH$ ($M_{\mathrm{r}} = 32{,}0$) gelöst wurden?

### Lösung

Wir betrachten zunächst eine Lösung, die nur eine Substanz enthält. Das Lösungsmittel (Wasser) denken wir uns gegen die Lösung durch eine semipermeable Wand abgegrenzt. Sie ist durchlässig für das Lösungsmittel, nicht jedoch für die gelösten Moleküle (vgl. Bild 15). Zur Erzeugung des Gleichgewichtsdruckes kann somit das Lösungsmittel ständig zu- oder abströmen.

Die Wand können wir als Kraftfeld auffassen. Auf ein Teilchen, daß sich der Wand nähert, wird nach diesem Modell eine Kraft

$$\mathfrak{F} = -\operatorname{grad} W \tag{1}$$

ausgeübt, die ins Innere der Lösung gerichtet ist. Eine gleichgroße, jedoch entgegengesetzt gerichtete Kraft wirkt nach dem Gesetz actio = reactio vom Teilchen auf die Wand. Unmittelbar an der Wand wächst das Potential $W$ über alle Grenzen, womit ein Überwechseln der Substanzmoleküle verhindert wird.

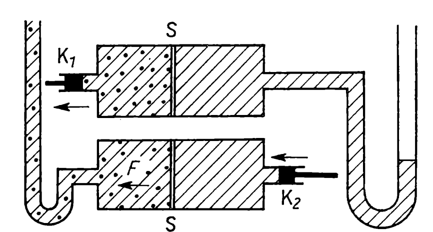



Bild 15. Lösung mit semipermeabler Wand S. $K_1$ und $K_2$ werden durch den osmotischen Druck nach links bewegt, $K_1$ wird herausgedrückt, $K_2$ hereingezogen.

Nach dem GIBBSschen Verteilungsgesetz erhalten wir im Gleichgewicht für die Zahl der Moleküle, die sich der Wand so weit genähert haben, daß sie das Potential $W$ besitzen,

$$N(W) = N_0\, e^{-\frac{W}{kT}}. \tag{2}$$

Beziehen wir $N(W)$ auf einen Kubikmeter Lösung, so gibt $N_0$ die Zahl der gelösten Teilchen je Kubikmeter für $W = 0$ an, d. h. hinreichend weit von der Membrane entfernt. Hat das betrachtete Volumen nur die Größe $\mathrm{d}V$, so beträgt die auf dieses Volumen ausgeübte Kraft

$$\mathfrak{f}\,\mathrm{d}V = N(W)\,\mathfrak{F}\,\mathrm{d}V = -N(W)\operatorname{grad} W\,\mathrm{d}V. \tag{3}$$

Aus (2) erhalten wir, wenn wir die räumliche Ableitung bilden,

$$\operatorname{grad} N(W) = -\frac{N_0}{kT}\, e^{-\frac{W}{kT}} \operatorname{grad} W = -\frac{N(W)}{kT} \operatorname{grad} W. \tag{4}$$

Wir lösen in dieser Gleichung nach grad $W$ auf und setzen den erhaltenen Ausdruck in (3) ein. Es folgt

$$\mathfrak{f} = -N(W)\operatorname{grad} W = kT \operatorname{grad} N(W). \tag{5}$$

Für das vorliegende hydrostatische Problem können wir die Kraft $\mathfrak{f}$ gemäß

$$\mathfrak{f} = -\operatorname{grad} P \tag{6}$$

durch den Gradienten des Druckes $P$ ersetzen. Aus (5) ergibt sich damit

$$\operatorname{grad} P = kT \cdot \operatorname{grad} N(W). \tag{7}$$

Bei räumlich konstanter Temperatur erhalten wir durch Integration

$$P(W) = kT\, N(W) + P_0.$$

$P_0$ gibt den Druck an, wenn kein Teilchen gelöst ist;

$$P - P_0 = P_{os} = NkT \tag{8}$$

bezeichnet somit die Druckzunahme infolge der gelösten $N$ Moleküle.
Dem Verlauf des Potentials $W$ kommt bei der Ableitung des osmotischen Druckes ebensowenig Bedeutung zu wie den chemischen oder physikalischen Eigenschaften der Lösung. Entscheidend ist allein die Zahl $N$ der gelösten Moleküle. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die aufgestellte Formel (8) nur für schwache Konzentrationen angewandt werden kann. Bei stärkerer Konzentration sind die Eigenschaften realer Gase und Flüssigkeiten zu beachten.
Sind von einer Substanz je Kubikmeter $N_1$ Moleküle, von einer zweiten $N_2$ Moleküle gelöst, so folgt auf Grund der entwickelten Theorie für den osmotischen Druck der Lösung im Gleichgewichtszustand

$$P_{os} = (N_1 + N_2)\, kT = NkT. \tag{9}$$

$N$ bezeichnet dabei die Gesamtzahl der gelösten Moleküle, bezogen auf einen Kubikmeter Lösung.
Enthält eine Lösung in einem Volumen $V$ $n$ kmol gelöster Substanz, so ergibt sich die Zahl $N$ der je $m^3$ gelösten Moleküle aus

$$NV = nN_A = \frac{m}{M_r} N_A. \tag{10}$$

$m$ bezeichnet die Masse der gelösten Substanz.
Lösen wir nach $N$ auf und berücksichtigen $N_A k = R$, so folgt für den osmotischen Druck das VAN'T-HOFFsche Gesetz

$$P_{os} = \frac{nRT}{V} = \frac{m}{M_r} \frac{RT}{V}. \tag{11}$$

Der osmotische Druck ist hiernach gleich dem Gasdruck, der herrschen würde, wenn der gelöste Stoff als Gas das Volumen der Lösung füllen würde.
Im vorliegenden Fall ergibt sich für die Zahl der gelösten Kilomol

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{62{,}0} + \frac{15 \cdot 10^{-3}}{32{,}0} = 0{,}63 \cdot 10^{-3}.$$

Damit erhalten wir aus (11)

$$P_{os} = \frac{0{,}63 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}314 \cdot 10^{3} \cdot 348{,}16}{4 \cdot 10^{-3}}\ \mathrm{N\,m^{-2}} = 456 \cdot 10^{3}\ \mathrm{N\,m^{-2}}.$$

Wenden wir die Umrechnung

$$1\ \mathrm{at} = 9{,}81\ \mathrm{N\,cm^{-2}} = 9{,}81 \cdot 10^{4}\ \mathrm{N\,m^{-2}}$$

an, so folgt

$$P_{os} = \frac{456 \cdot 10^{3}\ \mathrm{at}}{9{,}81 \cdot 10^{4}} = 4{,}65\ \mathrm{at}.$$

10 g Glykol und 15 g Methylalkohol erzeugen in 4 l Wasser von 75 °C einen osmotischen Druck von 4,65 at.
Bei der Lösung eines Elektrolyten hat man die Dissoziation in Ionen und die zwischen ihnen wirkenden elektrischen Kräfte zu berücksichtigen (vgl. 5.2.).



## Aufgaben

A 2.1.1. Berechnen Sie die Zahl der Chlormoleküle mit den Geschwindigkeitskomponenten $v_x = 200\cdots205$ m/s, $v_y = 100\cdots110$ m/s, $v_z = 100\cdots105$ m/s bei 0,01 mbar Druck und 500 °C Temperatur in einem Kubikmillimeter. Die relative Atommasse für Chlor beträgt 35,45.

A 2.1.2. Wie groß ist die Zahl der Moleküle in einem Liter Helium bei 20 at und 3000 K, deren Geschwindigkeitsbetrag zwischen 600 und 605 m/s liegt und deren Geschwindigkeitsvektor gegen die $z$-Achse um nicht mehr als 30° geneigt ist?

A 2.1.3. Wie groß ist die Zahl der Heliumatome mit einer Geschwindigkeit zwischen 1000 und 1010 m/s bei 10 °C und 0,9 at Druck in einer Ballonkugel vom Durchmesser 16 m?

A 2.1.4. Bestimmen Sie das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung bei 100 °C für Wasserstoff, Helium und Stickstoff.

A 2.1.5. Berechnen Sie die mittleren Geschwindigkeiten für Wasserstoff, Neon und Sauerstoff bei 500 °C.

A 2.1.6. Bestimmen Sie die mittleren Geschwindigkeiten für Helium und für Wasserstoff. Wie groß sind die Maxima der Geschwindigkeitsverteilung, welche Werte ergeben sich für die Wurzeln aus den mittleren Geschwindigkeitsquadraten? Die Temperatur betrage 300 °C.

A 2.1.7. Wie groß ist die Streuung der Geschwindigkeiten bei Helium, wenn die Temperatur 300 °C beträgt?

A 2.1.8. Bestimmen Sie zur MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsfunktion $f(v)$ die **Schiefe**

$$\gamma = \frac{1}{\sigma^3} \int (v - \bar{v})^3 f(v)\, \mathrm{d}v .$$

Vergleichen Sie das Ergebnis mit der Schiefe einer Normalverteilung.

A 2.1.9.* Berechnen Sie zur MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsfunktion $f(v)$ den **Exzeß**

$$\varepsilon = \frac{1}{\sigma^4} \int (v - \bar{v})^4 f(v)\, \mathrm{d}v - 3,$$

der ein Maß für die **Steilheit** gibt. Welcher Exzeß ergibt sich für die Normalverteilung?

A 2.1.10. Berechnen Sie nach der barometrischen Höhenformel den Luftdruck in 1000 m Höhe bei −23,16 °C und bei 26,84 °C, wenn in Höhe des Meeresspiegels ein Druck von 1013 mbar herrscht.

A 2.1.11. Berechnen Sie die Masse des Stickstoffs und des Sauerstoffs in 1 m³ Volumen bei 0 °C und 1013 mbar Gesamtdruck in Höhe des Meeresspiegels und in 5532 m Höhe. Bestimmen Sie die Massenverhältnisse zwischen beiden Gasen. Der Anteil beider Gase und die relativen Molekülmassen sind Tabelle 22 (S. 94) zu entnehmen.

A 2.1.12. Berechnen Sie, über welche Höhe der Partialdruck des Stickstoffs und der Partialdruck des Kohlendioxids auf den halben Wert absinken, wenn die Temperatur 0 °C beträgt. Welche Höhen ergeben sich für 30 °C?

A 2.1.13. Kugelige Schwebeteilchen mit einem Durchmesser $2 \cdot 10^{-7}$ m werden bei 0 °C Temperatur und 1 atm Luftdruck im Erdschwerefeld beobachtet. Die Konzen-

tration nimmt über eine Höhe von 10 m auf die Hälfte ab. Wie groß ist die Masse der Schwebeteilchen? Berechnen Sie die Dichte im Vergleich zur Luftdichte.

A 2.1.14. Berechnen Sie für das Erdschwerefeld den Konzentrationsabfall von Staubteilchen der Masse $\mu = 8{,}50 \cdot 10^{-22}$ kg mit dem Volumen $V = 5 \cdot 10^{-22}$ m$^3$ über die Höhe $z = 3$ m. Der Luftdruck betrage 990 mbar, die Temperatur $-20\,°$C. Über welche Höhe $H$ erfolgt Konzentrationsabfall auf die Hälfte?

A 2.1.15. Wie groß ist bei 20 °C der osmotische Druck je Gramm gelösten Äthylalkohols in einer Flüssigkeit mit dem Volumen $V = 0{,}7$ l? Der Druck ist in at anzugeben ($M_r = 46$).

A 2.1.16. Berechnen Sie, wie groß die Masse $m$ gelösten Zuckers in 2 l Wasser von 50 °C sein muß, wenn der osmotische Druck 3 at betragen soll. Für die relative Molekülmasse des Zuckers ist $M_r = 342{,}3$ zu setzen.

A 2.1.17. In einer Ultrazentrifuge befindet sich eine Emulsion aus Wasser und einem Kunststoff der Dichte 0,999 g/cm$^3$. Die schwebenden Kunststoffteilchen werden durch Kugeln mit einem Radius 1 μm genähert. Der Zentrifugenradius beträgt 12 cm, die Umlauffrequenz 200 s$^{-1}$. Für die Temperatur sind 4 °C zu setzen. Berechnen Sie das Verhältnis zwischen der Verteilungsdichte im Zentrum und an der Peripherie. Wie groß ist der Teilchenanteil in der 1 cm breiten Außenzone der Zentrifuge, wie groß in einem Zylinder um die Achse mit dem Radius 5 mm?

A 2.1.18.* Berechnen Sie die vorangegangene Aufgabe für eine Dichte 1,001 g/cm$^3$ der Schwebeteilchen.

A 2.1.19.** Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die kinetische Energie eines Masseteilchens nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit einer Energie zwischen $4{,}00 \cdot 10^{-21}$ J und $4{,}14 \cdot 10^{-21}$ J anzutreffen, wenn die Temperatur 300 K beträgt?

## 2.2. Erster Hauptsatz — Gleichverteilungssatz — Spezifische Wärmekapazität

### E Einführung

Die **Innere Energie** bezeichnet die gespeicherte Wärmeenergie eines Körpers. Bei ihrer Erhöhung nimmt entweder die Temperatur zu, oder die Beschaffenheit des Systems ändert sich (z. B. durch Schmelzen oder Sieden). Um die Innere Energie eines makroskopischen Systems zu berechnen, wendet man das Gibbssche Energieverteilungsgesetz (2.1./27) an und summiert über sämtliche Energiezustände (vgl. 2.2.1.):

$$U = \int \varepsilon \, \mathrm{d}N. \tag{1}$$

Im Ergebnis dieser Summierung folgt (vgl. 2.2.1.):
Jeder Freiheitsgrad, der in die Energie des Systems quadratisch eingeht, leistet dazu im Mittel den Beitrag $\frac{kT}{2}$ (**Gleichverteilungssatz der klassischen statistischen Physik**):

$$\boxed{U = \frac{fNkT}{2} = nf\frac{RT}{2} = \frac{skT}{2}}. \tag{2}$$

Die Größe $f$ gibt die Zahl der Freiheitsgrade für ein Masseteilchen an. Das gesamte thermodynamische System enthält $s = Nf$ Freiheitsgrade. Wird einem thermodynamischen System von außen die Wärmemenge $\delta Q$ zugeführt, so setzt sich diese um in eine Zunahme der **Inneren Energie d$U$** und in eine nach außen hin geleistete **mechanische Arbeit $P$d$V$.** Diese Erfahrungstatsache wird durch den I. Hauptsatz der Thermodynamik ausgedrückt:

$$\boxed{\delta Q = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V}. \tag{3}$$

($P$ Druck, $V$ Volumen)

Die gesamte einem System zugeführte Wärmemenge $Q$ läßt sich im allgemeinen nicht als eindeutige Zustandsfunktion der Temperatur $T$, des Druckes $P$ oder des Volumens $V$ darstellen. Dagegen wird die Innere Energie $U$ durch diese Größen eindeutig bestimmt. Für die Änderung der Inneren Energie kann man daher das totale Differential d$U$ setzen, während bei der zugeführten Wärmeenergie das Zeichen $\delta$ verwendet wird.
Ein Vorgang stellt einen **reversiblen Prozeß** dar, wenn er durch einfache Umkehr des Weges rückgängig gemacht werden kann, die Wiederherstellung des Ausgangszustandes keine Energiezuführung erfordert und im beteiligten Körper keine dauernde Zustandsänderung zurückbleibt.

**Beispiel 14**

Mechanische und elektrische Schwingungen ohne Reibungsverluste stellen reversible Vorgänge dar. Gleichfalls als reversibel kann die Entspannung oder Komprimierung eines Gases angesehen werden, wenn sich dieses mit einer äußeren Kraft im Gleichgewicht befindet. Ein beliebig kleiner differentieller Unterschied zwischen beiden Kräften ist dann in der Lage, den Prozeß in der einen oder anderen Richtung ablaufen zu lassen, so daß der Ausgangszustand wiederhergestellt werden kann.

Bei reversiblen Vorgängen innerhalb eines abgeschlossenen Systems kann man aus der zugeführten Wärmemenge $(\delta Q)_{\mathrm{rev}}$ durch Multiplikation mit dem integrierenden Faktor $1/T$ das Differential einer Zustandsfunktion $S$ gewinnen:

$$\boxed{\frac{1}{T}(\delta Q)_{\mathrm{rev}} = \mathrm{d}S}. \tag{4}$$

Sie wird als **Entropie** bezeichnet. Die Entropie $S$ ist durch meßbare Zustandsgrößen des makroskopischen Systems (Druck, Volumen, Temperatur, Teilchenzahl bzw. Zahl der Kilomol) eindeutig bestimmt.
Für reversible Vorgänge gilt nach dem I. Hauptsatz

$$\boxed{\mathrm{d}S = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\mathrm{rev}} = \frac{\mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V}{T}}\,. \tag{5}$$

(5) gibt eine thermodynamische Definition der Entropie, nach der diese Zustandsfunktion zu berechnen ist. Eine statistische Definition der Entropie ist im folgenden Abschnitt 2.3. enthalten.
Mit der zugeführten Wärmemenge $\delta Q$ erhöht sich die Temperatur um $\mathrm{d}T$, wenn sich das System nicht gerade an einem Umwandlungspunkt befindet. Der Quotient

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} \tag{6}$$

definiert die **spezifische Wärmekapazität** des Systems. Sie wird allgemein auf ein Kilomol bezogen und als **molare Wärmekapazität** bezeichnet.
Bei der Berechnung der spezifischen Wärmekapazität werden reversible Prozesse vorausgesetzt. Als molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen erhält man, wenn (4) in (6) eingesetzt wird,

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \tag{7}$$

Dagegen folgt für die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{8}$$

Auf Grund der Beziehung (5) kann man die molare Wärmekapazität $C_p$ auch aus

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T}\,(U + P\,V)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{9}$$

berechnen, wobei

$$H = U + PV \tag{10}$$

als **Enthalpie** bezeichnet wird. Sämtliche Zustandsgrößen sind auf ein Kilomol bezogen.
Bei der Anwendung des Gleichverteilungssatzes wie allgemein bei der Berechnung physikalischer Zustandsgrößen nach der klassischen Statistik wird vorausgesetzt, daß die Freiheitsgrade vom absoluten Nullpunkt $T = 0$ an unverändert bestehen. Tatsächlich wird jeder Freiheitsgrad jedoch erst oberhalb einer bestimmten Temperatur voll wirksam (vgl. 4. Quantentheorie statistischer Prozesse). Die spezifische

Wärmekapazität kennzeichnet daher eine meßbare Größe zur Bestimmung der wirksamen Freiheitsgrade. Für sehr viele physikalische Vorgänge ist nun die Zahl der Freiheitsgrade im Anfangs- und Endzustand gleich. Insbesondere gilt das bei nicht zu großen Temperaturänderungen. Die Anwendung der klassischen Statistik zur Berechnung von Energieänderungen zeigt daher im allgemeinen gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wenn die Temperaturen bestimmte Grenzen nicht überschreiten.
Berücksichtigt man, daß mit abnehmenden Temperaturen die Freiheitsgrade eines makroskopischen Systems „einfrieren", so ergibt sich die Innere Energie des idealen Gases an Stelle des Gleichverteilungssatzes aus

$$U = \int_0^T C_v(T)\,\mathrm{d}T + U_0. \tag{11}$$

$U_0$ bezeichnet dabei die Nullpunktenergie (vgl. Abschn. 4.).



## Probleme

### 2.2.1.* Gleichverteilungssatz der klassischen Physik

Aus dem Gibbsschen Verteilungsgesetz ist die Innere Energie eines festen Körpers zu bestimmen. Berechnen Sie diese für 1 kg Kohlenstoff bei 1200 K und vergleichen Sie diese mit der Verbrennungsenergie (8093 kcal/kg). Relative Atommasse $A_C = 12{,}01$.

**Lösung**

Bezeichnen wir mit $\varepsilon$ die Energie eines bestimmten Energiezustandes, mit $\mathrm{d}N$ die Belegung dieses Zustandes, so folgt für die Innere Energie $U$, gemittelt über sämtliche Energiezustände

$$U = \int \varepsilon\,\mathrm{d}N. \tag{1}$$

Wir betrachten zunächst ein einzelnes, herausgegriffenes Teilchen. Nach dem Energieverteilungssatz ist die Wahrscheinlichkeit, dieses in einer Zelle mit der Energie $\varepsilon$ anzutreffen,

$$\mathrm{d}w = \frac{\mathrm{d}N}{N} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z}{\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z}. \tag{2}$$

Die Integrale in (1) und (2) sind über alle Zustände des betrachteten Teilchens zu erstrecken. Setzen wir (2) in (1) ein, so ergibt sich für die mittlere Energie $\bar{\varepsilon}$ des einzelnen Teilchens

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int \varepsilon\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z}{\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z}. \tag{3}$$

In einem festen Körper sind die einzelnen Atome an Gleichgewichtslagen gebunden. Wird diese Ordnung gestört, so treten quasielastische rücktreibende Kräfte auf. Der einzelne Baustein besitzt somit potentielle und kinetische Energie.
Die **kinetische Energie** beträgt für ein Atom der Masse $\mu$

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{\mu}{2}\,(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\,\mu}. \tag{4}$$

Zur Berechnung der **potentiellen Energie** $\varepsilon_{\text{pot}}$ fassen wir das betrachtete Teilchen als harmonischen Oszillator auf, der gegen die wirkenden Kräfte Schwingungen ausführt. Wir denken uns das Teilchen um die Strecke $\mathfrak{x}$ $(x, y, z)$ aus seiner Ruhelage verschoben. Die rücktreibende Kraft $\mathfrak{F}$ wirkt in Richtung $-\mathfrak{x}$. Ihre Komponenten sind den Komponenten der Auslenkung proportional, sofern diese nicht zu große Werte annehmen. Daher können wir für die rücktreibende Kraft schreiben

$$\mathfrak{F} = -D\mathfrak{x}, \tag{5}$$

wobei $D$ eine von der Struktur des festen Körpers abhängige Konstante bedeutet. Für die potentielle Energie des um die Strecke $\mathfrak{x}(x, y, z)$ ausgelenkten Teilchens erhält man somit

$$\varepsilon_{\text{pot}} = -\int \mathfrak{F}\cdot \mathrm{d}\mathfrak{x} = D\left(\int_0^x x\,\mathrm{d}x + \int_0^y y\,\mathrm{d}y + \int_0^z z\,\mathrm{d}z\right),$$

d. h.,

$$\varepsilon_{\text{pot}} = \frac{D}{2}\,(x^2 + y^2 + z^2). \tag{6}$$

Schreibt man

$$x = x_1, \qquad y = x_2, \qquad z = x_3, \qquad p_x = x_4, \qquad p_y = x_5, \qquad p_z = x_6,$$

so läßt sich die Energie $\bar{\varepsilon}$ des betrachteten Teilchens in der Gestalt

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{\nu=1}^{f} a_\nu x_\nu^2 \tag{7}$$

darstellen, womit potentielle und kinetische Energie zusammengefaßt sind. In einem festen Körper besitzt jedes Teilchen drei Freiheitsgrade der potentiellen und drei Freiheitsgrade der kinetischen Energie. Es ist daher $f = 6$ zu setzen.
Für die **Innere Energie** $U = N\bar{\varepsilon}$ des Systems ist nach (3) zu schreiben

$$U = N\,\frac{\displaystyle\int \sum_{\nu=1}^{f} a_\nu x_\nu^2\, \mathrm{e}^{-\frac{\Sigma a_\nu x_\nu^2}{kT}}\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_f}{\displaystyle\int \mathrm{e}^{-\frac{\Sigma a_\nu x_\nu^2}{kT}}\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_f} = N\,\frac{J_{\text{o}}}{J_{\text{u}}}. \tag{8}$$

Das untere Integral $J_{\text{u}}$ in (8) können wir zerlegen:

$$J_{\text{u}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_1 x_1^2}{kT}}\,\mathrm{d}x_1 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_2 x_2^2}{kT}}\,\mathrm{d}x_2 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_f x_f^2}{kT}}\,\mathrm{d}x_f. \tag{9}$$

Für das obere Integral schreiben wir

$$J_o = \int_{-\infty}^{+\infty} a_1 x_1^2 \,\mathrm{e}^{-\frac{a_1 x_1^2 + \cdots + a_f x_f^2}{kT}} \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_f + \cdots + \int_{-\infty}^{+\infty} a_f x_f^2 \,\mathrm{e}^{-\frac{a_1 x_1^2 + \cdots + a_f x_f^2}{kT}} \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_f .$$

Die weitere Zerlegung ergibt

$$J_o = \int_{-\infty}^{+\infty} a_1 x_1^2 \,\mathrm{e}^{-\frac{a_1 x_1^2}{kT}} \mathrm{d}x_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_2 x_2^2}{kT}} \mathrm{d}x_2 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_f x_f^2}{kT}} \mathrm{d}x_f + \cdots \tag{10}$$

Durch Division erhalten wir

$$\frac{J_o}{J_u} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} a_1 x_1^2 \,\mathrm{e}^{-\frac{a_1 x_1^2}{kT}} \mathrm{d}x_1}{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_1 x_1^2}{kT}} \mathrm{d}x_1} + \cdots + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} a_f x_f^2 \,\mathrm{e}^{-\frac{a_f x_f^2}{kT}} \mathrm{d}x_f}{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_f x_f^2}{kT}} \mathrm{d}x_f},$$

wofür auch

$$\frac{J_o}{J_u} = \sum_{\nu=1}^{f} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} a_\nu x_\nu^2 \exp\left(-\frac{a_\nu x_\nu^2}{kT}\right) \mathrm{d}x_\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{a_\nu x_\nu^2}{kT}\right) \mathrm{d}x_\nu} \tag{11}$$

geschrieben werden kann. Berücksichtigen wir, daß als Integranden nur gerade Funktionen auftreten, so braucht die Integration nur von 0 bis $\infty$ erstreckt zu werden. Dafür ist im Zähler und im Nenner der Faktor 2 zu setzen, der sich jedoch wieder heraushebt.
Wir transformieren mittels

$$y_\nu = \frac{a_\nu}{kT} x_v^2, \tag{12}$$

womit aus (11) folgt

$$\frac{J_o}{J_u} = \sum_{v=1}^{f} \frac{a_\nu \left(\frac{a_\nu}{kT}\right)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\left(\frac{a_v}{kT}\right)^{-\frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} = fkT \, \frac{\frac{2!}{2^2}\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}} = \frac{1}{2} fkT . \tag{13}$$

Für die Gesamtenergie des Systems erhalten wir damit aus (8)

$$\boxed{U = \frac{NfkT}{2} \text{ (Gleichverteilungssatz der klassischen Statistik)}} . \tag{14}$$

Bezogen auf 1 kmol ergibt sich nach (14) für die Innere Energie

$$U_m = \frac{N_A f k T}{2} = f \frac{RT}{2}. \tag{15}$$

Setzt man $f = 6$ und $T = 1200$ K in (15) ein und schreibt $R$ in kcal/kmol K, so folgt für die Innere Energie des festen Körpers, bezogen auf 1 kmol,

$$U_m = \frac{6 \cdot 1{,}986 \cdot 1200}{2} \text{ kcal kmol}^{-1} = 7150 \text{ kcal kmol}^{-1}.$$

Hat das betrachtete Element die relative Atommasse $A_r$, so beträgt seine Innere Energie je kg

$$U_{kg} = \frac{fRT}{2A_r}. \tag{16}$$

Für Kohlenstoff ergibt sich

$$U_{C\,kg} = \frac{7153{,}2}{12{,}01} \text{ kcal kg}^{-1} = 596 \text{ kcal kg}^{-1}.$$

Die Verbrennungsenergie des gewöhnlichen Kohlenstoffes von 8093 kcal/kg liegt hiernach selbst bei Temperaturen von 1000 °C noch immer um eine Größenordnung über der Inneren Energie.

### 2.2.2. Atomare Wärmekapazität der Metalle — Dulong-Petitsches Gesetz

Berechnen Sie die spezifische Wärmekapazität eines festen Körpers aus der Inneren Energie nach dem Gleichverteilungssatz der klassischen Physik. Wie groß sind die Werte der spezifischen Wärmekapazität für Eisen, Aluminium, Beryllium? Die relativen Atommassen für diese Stoffe betragen $A_{Fe} = 55{,}85$, $A_{Al} = 26{,}98$, $A_{Be} = 9{,}01$. Vergleichen Sie die theoretischen Ergebnisse mit den Meßwerten.

**Lösung**

Die spezifische Wärmekapazität eines festen Körpers folgt aus der Inneren Energie durch Ableitung nach der Temperatur. Beziehen wir uns zunächst wieder auf ein Kilomol, so erhalten wir als spezifische Wärmekapazität nach dem Gleichverteilungssatz der klassischen Statistik

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{fRT}{2} = \frac{fR}{2}. \tag{1}$$

Setzt man entsprechend den 3 Freiheitsgraden der potentiellen und den drei Freiheitsgraden der kinetischen Energie $f = 6$ in (1) ein und schreibt für $R$ den Zahlenwert in kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$, so ergibt sich für die molare Wärmekapazität eines festen Körpers

$$C = \frac{6 \cdot 1{,}986 \text{ kcal kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{2} = 5{,}958 \text{ kcal kmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \tag{2}$$

(DULONG-PETITsches Gesetz der atomaren Wärmekapazität).

Die spezifische Wärmekapazität $c$, bezogen auf 1 kg, folgt aus (2), indem man durch die relativen Atommasse $A_r$ des Elements dividiert:

$$c = \frac{C}{A_r} = \frac{5{,}958}{A_r}\ \text{kcal kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}. \qquad (3)$$

Für reines Eisen, Aluminium und Beryllium erhalten wir

$$c_{\text{Fe}} = \frac{5{,}958}{55{,}85}\ \text{kcal kg}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 0{,}107\ \text{kcal kg}^{-1}\,\text{K}^{-1},\ \text{Meßwert } 0{,}108\ \text{kcal kg}^{-1}\,\text{K}^{-1};$$

$$c_{\text{Al}} = \frac{5{,}958}{26{,}98}\ \text{kcal kg}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 0{,}221\ \text{kcal kg}^{-1}\,\text{K}^{-1},\ \text{Meßwert } 0{,}214\ \text{kcal kg}^{-1}\,\text{K}^{-1};$$

$$c_{\text{Be}} = \frac{5{,}958}{9{,}01}\ \text{kcal kg}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 0{,}661\ \text{kcal kg}^{-1}\,\text{K}^{-1},\ \text{Meßwert } 0{,}244\ \text{kcal kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}.$$

Während sich hiernach bei den schweren und mittleren Elementen Eisen und Aluminium die theoretischen von den experimentellen Werten nur wenig unterscheiden, tritt bei Beryllium, das zu den leichtesten Elementen gehört, eine deutliche Abweichung nach unten auf.
Die angegebenen Meßwerte sind Mittelwerte für Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C. Fällt die Temperatur, so nimmt auch die spezifische Wärmekapazität ab. Mit abnehmender Temperatur erfolgt hiernach ein „Einfrieren von Freiheitsgraden“ (vgl. 4.5.).

## 2.2.3. Spezifische Wärmekapazität idealer Gase bei konstantem Volumen

Berechnen Sie die molare Wärmekapazität idealer Gase bei konstantem Volumen nach dem Gleichverteilungssatz der klassischen Statistik und vergleichen Sie die Ergebnisse der theoretischen Untersuchung mit den experimentellen Meßwerten.

### Lösung

Wir bestimmen zunächst die Zahl der **Freiheitsgrade** eines Gases (vgl. Bild 16). **Einatomige Gase,** dazu gehören Edelgase und Metalldämpfe, können sich nach allen drei Richtungen des Raumes bewegen. Jede der drei Geschwindigkeitskomponenten eines Atoms geht in die Energie des Ge-

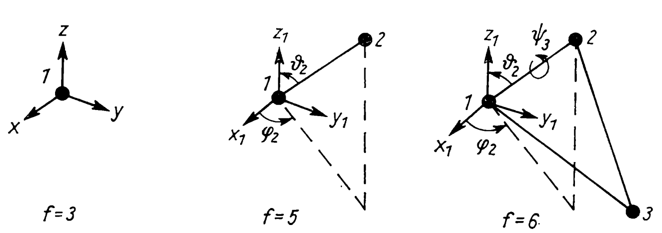



Bild 16. Freiheitsgrade starrer Gasmoleküle.

samtsystems quadratisch ein. Dagegen bestehen keine Bindungen durch potentielle Kräfte. Die Zahl der Freiheitsgrade des einatomigen Moleküls beträgt somit $f = 3$.
Beim **zweiatomigen starren Molekül** kommen zu den drei Freiheitsgraden der Translation zwei Freiheitsgrade der Rotation hinzu. Das zweite Atom kann um das erste Atom des Moleküls

rotieren und dabei sämtliche Punkte auf einer Kugel überstreichen; sein Geschwindigkeitsvektor unterliegt einer einschränkenden Bedingung. Für das zweite Atom ist daher nur mit zwei Freiheitsgraden zu rechnen. Insgesamt besitzt das starre zweiatomige Molekül hiernach $f = 5$ Freiheitsgrade.

Können die beiden Atome zusätzlich **Schwingungen** gegeneinander ausführen, so hat man zu den bereits vorhandenen Freiheitsgraden zwei weitere hinzuzuzählen, einen der kinetischen und einen der potentiellen Energie. Insgesamt beträgt die Zahl der Freiheitsgrade dann also $f = 7$. Die genaue Theorie über das Auftreten dieser Freiheitsgrade der Oszillation erfordert quantentheoretische Überlegungen (s. Abschn. 4.).

Das starre **dreiatomige Molekül** besitzt außer den drei Freiheitsgraden der Translation und den zwei Freiheitsgraden der Rotation einen zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrad durch das dritte Atom, das sich um die beiden anderen auf einer Kreisbahn bewegen kann. Zu diesen $f = 6$ Freiheitsgraden für drei- und mehratomige starre Moleküle können weitere Freiheitsgrade der Oszillation hinzukommen.

Allgemein wird der Bewegungszustand des $n$-atomigen Moleküls ($n \geqq 3$) durch $3n$ Koordinatenangaben vollständig beschrieben. Drei Freiheitsgrade entfallen auf die Translation, drei weitere auf die Rotation des Moleküls. Somit verbleiben $3n - 6$ Freiheitsgrade, die Oszillationen zwischen den Atomen darstellen. Diese Beiträge der Oszillation sind nach der klassischen Theorie doppelt zu zählen, einmal für die kinetische, einmal für die potentielle Energie. Dem dreiatomigen Molekül sind hiernach zuzuordnen: 3 Freiheitsgrade der Translation, 3 Freiheitsgrade der Rotation, zweimal 3 Freiheitsgrade der Oszillation, insgesamt also 12 Freiheitsgrade.

Die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen ergibt sich aus

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V, \tag{1}$$

wobei $Q$ die reversibel zugeführte Wärmemenge, bezogen auf 1 kmol, angibt. Nach dem I. Hauptsatz gilt

$$\delta Q = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V. \tag{2}$$

Für die Innere Energie eines Kilomols können wir nach dem Gleichverteilungssatz der klassischen Physik schreiben

$$U_\mathrm{m} = f\,\frac{N_\mathrm{A} k T}{2} = \frac{f R T}{2}. \tag{3}$$

Bei konstantem Volumen haben wir $\mathrm{d}V = 0$ zu setzen. Somit erhalten wir für die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_v = \left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_V = \frac{fR}{2} \tag{4}$$

d. h.,

$$C_v = \frac{f}{2}\,1{,}986\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}}. \tag{5}$$

Für einatomige Gase ist $f = 3$. Die Wärmekapazität einatomiger Gase beträgt hiernach

$$C_v^{(1)} = \frac{3}{2}\,R = \frac{3}{2}\cdot 1{,}986\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}} = 2{,}98\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}}. \tag{6}$$

Dieser Wert wird für alle einatomigen Gase gut bestätigt (vgl. Tafel 10). Setzen wir für die zweiatomigen Gase entsprechend dem Modell des starren Moleküls $f = 5$ ein, so ergibt sich aus (5)

$$C_v^{(2)} = \frac{5}{2}\,R = \frac{5}{2}\cdot 1{,}986\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}} = 4{,}97\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}}. \tag{7}$$

Durch die experimentelle Messung wird dieser Wert bestätigt, wenn die Temperatur nicht zu hoch liegt. Rechnen wir dagegen entsprechend dem Modell des oszillierenden Moleküls mit $f = 7$ Freiheitsgraden, so erhalten wir aus (5)

$$C_v^{(2)} = \frac{7}{2} \cdot 1{,}986 \text{ kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 6{,}95 \text{ kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1}. \tag{8}$$

Nach Tafel 10 wird dieser Wert für sehr hohe Temperaturen gemessen, Die Freiheitsgrade der Oszillation werden hiernach nur bei hinreichend hohen Temperaturen wirksam, sie „frieren ein", wenn eine bestimmte Temperaturgrenze unterschritten wird.

Mit weiter absinkenden Temperaturen fällt nach Tafel 10 die Wärmekapazität zweiatomiger Gase auf den theoretischen Wert einatomiger Gase ab. Auch die Freiheitsgrade der Rotation kommen demzufolge erst oberhalb eines bestimmten Temperaturbereiches zur Wirkung.

Nach dem NERNSTschen Satz über das Absinken der spezifischen Wärmekapazität auf den Wert Null am absoluten Nullpunkt frieren schließlich auch die Freiheitsgrade der Translation ein.

Das Modell des starren dreiatomigen Moleküls mit $f = 6$ Freiheitsgraden ergibt nach (5) die molare Wärmekapazität

$$C_v^{(3)} = \frac{6}{2} R = \frac{6}{2} \cdot 1{,}986 \text{ kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 5{,}96 \text{ kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1}, \tag{9}$$

während sich bei Berücksichtigung der Oszillation

$$C_v^{(3)} = \frac{12}{2} R = \frac{12}{2} \cdot 1{,}986 \text{ kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 11{,}92 \text{ kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1} \tag{10}$$

ergibt. Auch dieser Wert wird nach Tafel 10 für hohe Temperaturen bestätigt.

### 2.2.4.* Spezifische Wärmekapazität idealer Gase bei konstantem Druck

Bestimmen Sie für ein- und zweiatomige ideale Gase die molare Wärmekapazität $C_p$ bei konstantem Druck und leiten Sie eine Formel für den Zusammenhang zwischen beiden Wärmekapazitäten ab. Wie groß ist der adiabatische Koeffizient $\varkappa = C_p/C_v$ für ideale Gase?

**Lösung**

Bezeichnet $Q$ die Gesamtenergie des betrachteten Gases, so ergibt sich die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen nach der Formel

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V. \tag{1}$$

An Stelle des Zuwachses der Wärmeenergie $\partial Q$ können wir die Entropiezunahme

$$\mathrm{d}S = \frac{\partial Q}{T} \tag{2}$$

einsetzen und erhalten für die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \tag{3}$$

Ebenso gilt für die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{4}$$

Formel (4) ersetzen wir durch eine Darstellung der Form

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\,\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}. \tag{5}$$

Allgemein bezeichnet

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial u}{\partial x} & \dfrac{\partial u}{\partial y} \\[2ex] \dfrac{\partial v}{\partial x} & \dfrac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \tag{6}$$

die **Jakobische Funktionaldeterminante**, wenn z. B. bei der Integration an Stelle der beiden Variablen $u$ und $v$ die Variablen $x$ und $y$ eingeführt werden. Dabei sind die alten Variablen $u$ und $v$ ebenso voneinander unabhängig wie die neuen Variablen $x$ und $y$, wenn die Determinante ungleich Null ist. Führt man im Anschluß an die neuverwendeten Variablen $x$ und $y$ ein weiteres Variablenpaar $s$ und $t$ ein, so gilt die Kettenregel

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(s,t)} = \frac{\dfrac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}}{\dfrac{\partial(s,t)}{\partial(x,y)}}. \tag{7}$$

Die Formel (5) entspricht dem Fall, daß an Stelle der unabhängigen Variablen $S$ und $P$ die Größen $T$ und $P$ eingeführt werden. Es ergibt sich daher

$$\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} = \begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P & \left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\[2ex] \left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_P & \left(\dfrac{\partial P}{\partial P}\right)_T \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P & \left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\[2ex] 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \tag{8}$$

wie es in (5) vorweggenommen wurde.
Unter Anwendung der Formel (7) schreiben wir

$$C_p = T\,\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} = T\,\frac{\dfrac{\partial(S,P)}{\partial(T,V)}}{\dfrac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)}}$$

und erhalten gemäß (6)

$$C_p = T\,\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \tag{9}$$

(3) in (9) eingesetzt, folgt

$$C_p = C_v - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \tag{10}$$

Zur Bestimmung der Größe $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ betrachten wir das Differential der Zustandsfunktion

$$\boxed{F = U - TS},$$

die als **Freie Energie** bezeichnet wird (vgl. 2.3. sowie 2.3.1.):

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) = \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T. \tag{11}$$

Nach dem I. Hauptsatz gilt für reversible Prozesse

$$\delta Q = T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V. \tag{12}$$

Daher können wir an Stelle von (11) auch schreiben

$$\mathrm{d}F = -P\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T. \tag{13}$$

Es gelten somit die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \tag{14}$$

Die zweite dieser Beziehungen setzen wir in (10) ein. Es ergibt sich im Zusammenhang mit der ersten Beziehung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{15}$$

Damit folgt aus (10)

$$\boxed{C_p = C_v - \frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}}. \tag{16}$$

Wir berechnen die Ableitungen des Druckes aus der allgemeinen Gasgleichung $PV = RT$ und erhalten, wenn diese in (16) eingesetzt wird, für den Zusammenhang zwischen den molaren Wärmekapazitäten idealer Gase

$$C_p = C_v + R = C_v + 1{,}986\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}}. \tag{17}$$

Nach dem vorangegangenen Beispiel 2.2.3. beträgt hiernach die spezifische Wärmekapazität einatomiger Gase bei konstantem Druck

$$C_p^{(1)} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R. \tag{18}$$

Für $R$ die Zahlengröße eingesetzt, ergibt

$$C_p^{(1)} = \frac{5}{2} \cdot 1{,}986 \text{ kcal kmol}^{-1}\text{ K}^{-1} = 4{,}965 \text{ kcal kmol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

(vgl. Tafel 10 und Tafel 11).
Für zweiatomige Moleküle erhalten wir im Bereich mittlerer Temperaturen

$$C_p^{(2)} = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R = 6{,}951 \text{ kcal kmol}^{-1}\text{ K}^{-1}, \tag{19}$$

dagegen im Bereich hoher Temperaturen

$$C_p^{(2)} = \frac{9}{2} R = 8{,}937 \text{ kcal kmol}^{-1}\text{ K}^{-1}. \tag{20}$$

Der adiabatische Koeffizient

$$\boxed{\varkappa = \frac{C_p}{C_v}} \tag{21}$$

ergibt für ideale Gase nach (17)

$$\varkappa = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}. \tag{22}$$

Bei einatomigen idealen Gasen folgt somit

$$\varkappa^{(1)} = \frac{\frac{5}{2} R}{\frac{3}{2} R} = 1{,}66\ldots, \tag{23}$$

bei zweiatomigen für mittlere Temperaturbereiche

$$\varkappa^{(2)} = \frac{\frac{7}{2} R}{\frac{5}{2} R} = 1{,}4, \tag{24}$$

für sehr hohe Temperaturen

$$\varkappa^{(2)} = \frac{\frac{9}{2} R}{\frac{7}{2} R} = 1{,}28\ldots \tag{25}$$

(vgl. Tafel 10).

## 2.2.5. Adiabatische Prozesse

6 l Helium von 350 K werden von 40 at auf 1 at entspannt. Die Entspannung erfolgt adiabatisch, d. h., vom Gas wird weder Wärme abgegeben noch aufgenommen. Berechnen Sie das Volumen und die Temperatur nach der Entspannung und führen Sie einen Vergleich mit den Ergebnissen bei isothermer Entspannung.

**Lösung**

Da vom Gas keine Wärme abgegeben oder aufgenommen wird, gilt $\partial Q = T\,\mathrm{d}S = 0$. Bei adiabatischen Vorgängen bleibt die Entropie $S$ konstant. Wir erhalten daher nach (2.2.4./7)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} = \frac{\dfrac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}}{\dfrac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)}} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)}. \tag{1}$$

Hierfür läßt sich schreiben

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{2}$$

Setzen wir in (2)

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \qquad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \tag{3}$$

entsprechend (2.2.4./3) und (2.2.4./4) ein, so folgt

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_v}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\varkappa}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{4}$$

Damit ist die adiabatische Entspannung auf die isotherme Entspannung zurückgeführt. Isotherme Vorgänge sind durch die allgemeine Gasgleichung $PV = RT$ bestimmt, die wir für konstante Temperatur in der Form

$$PV = P_0 V_0 \tag{5}$$

anwenden. $P_0$ und $V_0$ bezeichnen Druck und Volumen im Ausgangszustand. Aus (5) folgt

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{P_0 V_0}{P^2} = -\frac{V}{P}. \tag{6}$$

In (4) eingesetzt, ergibt sich für das Verhalten von Druck und Volumen bei adiabatischen Prozessen

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{\varkappa}\frac{V}{P} \tag{7}$$

bzw. nach Trennung der Variablen und nach Integration

$$\int_{P_0}^{P} \frac{\mathrm{d}P}{P} = -\varkappa \int_{V_0}^{V} \frac{\mathrm{d}V}{V}. \tag{8}$$

Hieraus erhalten wir

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\varkappa \ln \frac{V}{V_0} = \ln \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\varkappa} \tag{9}$$

bzw.

$$\boxed{P V^{\varkappa} = P_0 V_0^{\varkappa}}. \tag{10}$$

Für Helium ist

$$\varkappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1{,}66\ldots$$

Demzufolge erhält man für das gesuchte Volumen

$$V = \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} V_0, \tag{11}$$

d. h.,

$$V = \left(\frac{40}{1}\right)^{0,6} \cdot 6\,\mathrm{l} = 9{,}15 \cdot 6\,\mathrm{l} = 54{,}9\,\mathrm{l}.$$

Bei der isothermen Entspannung ergibt sich dagegen das Volumen

$$V = \frac{P_0 V_0}{P} = 40 \cdot 6\,\mathrm{l} = 240\,\mathrm{l}.$$

Aus den Daten des Ausgangszustandes folgt die Anzahl $n$ der Kilomol

$$\frac{P_0 V_0}{R T_0} = n. \tag{12}$$

Für die Temperatur im entspannten Zustand erhalten wir damit

$$T = \frac{P V}{n R} = \frac{P V}{P_0 V_0} T_0. \tag{13}$$

Im vorliegenden Fall ergibt sich

$$T = \frac{1 \cdot 54{,}9}{40 \cdot 6} 350\,\mathrm{K} = 80\,\mathrm{K}.$$

Das Gas kühlt sich bei der adiabatischen Entspannung auf $-193\,^\circ\mathrm{C}$ ab.

## 2.2.6. Schallgeschwindigkeit in idealen Gasen

Bei der Ausbreitung von Schallwellen in Luft gehen die periodischen Veränderungen des Luftdruckes so schnell vor sich, daß im Verlauf einer Schwingung praktisch keine Energieabgabe möglich ist. Die ungedämpfte Ausbreitung des Schalles ist daher in erster Näherung mit keiner

Entropieänderung verbunden. Bestimmen Sie unter diesem Gesichtspunkt den adiabatischen Koeffizienten $\varkappa = C_p/C_v$ für Luft aus der Schallgeschwindigkeit. Wie groß ist $\varkappa$, wenn die Messung der Staubfiguren in einer KUNDTschen Röhre (vgl. Bild 17) den Knotenabstand $l = 6{,}8$ cm ergibt? Die Frequenz betrage 2500 Hz, die Temperatur werde mit 12 °C gemessen. Für die relative Molekülmasse der Luft ist $M_r = 29{,}0$ zu setzen.

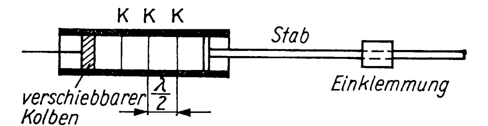



Bild 17. KUNDTsche Röhre. Bei Resonanz (Abstimmung durch den verschiebbaren Kolben) sammelt sich Staub in den Knoten K.

**Lösung**

Da sich die Veränderung des Luftdruckes bei konstanter Entropie vollzieht, ist die periodische Verdünnung und Verdichtung der Luft als adiabatischer Prozeß zu behandeln. Für diesen gilt nach (2.2.5./7)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{\varkappa}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{\varkappa}\frac{V}{P}. \qquad (1)$$

Die Schallgeschwindigkeit in einem festen Körper bestimmt sich nach

$$c = \sqrt{\frac{E}{\varrho}}. \qquad (2)$$

Dabei gibt $\varrho$ die Dichte, $E$ den Elastizitätsmodul an. Letzterer ist durch die Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}l}{l} = \frac{1}{E}\frac{\mathrm{d}F}{A} \qquad (3)$$

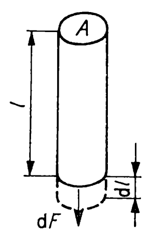



Bild 18. HOOKEsches Gesetz.

festgelegt, wobei $\mathrm{d}F$ die Kraft auf einen Stab der Länge $l$ und der Querschnittsfläche $A$ angibt, während $\mathrm{d}l$ die bewirkte Verlängerung bedeutet (vgl. Bild 18). Bei einem Gas haben wir zu schreiben

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{\mathrm{d}l}{l}, \quad \mathrm{d}P = -\frac{\mathrm{d}F}{A}. \qquad (4)$$

Das Minuszeichen ist in der zweiten Gleichung zu setzen, da der Druck $P$ einem negativen Zug entspricht, also $F < 0$ gilt.

Wir stellen (3) nach dem Kehrwert des Elastizitätsmoduls um und setzen die Größen entsprechend (4) ein. Damit ergibt sich

$$\frac{1}{E} = \frac{\mathrm{d}l}{l}\frac{A}{\mathrm{d}F} = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P}. \tag{5}$$

Die Druck-Volumen-Änderungen im Schallfeld erfolgen adiabatisch. Daher können wir (5) mit (1) vergleichen. Es folgt

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P} = -\frac{V}{E} = -\frac{1}{\varkappa}\frac{V}{P},$$

d. h., der Elastizitätsmodul gasförmiger Medien entspricht dem Wert

$$E = \varkappa P. \tag{6}$$

Setzen wir (6) in (1) ein, so erhalten wir für die Schallgeschwindigkeit in einem Gas

$$c = \sqrt{\frac{\varkappa P}{\varrho}}. \tag{7}$$

Die Massendichte $\varrho$ kann durch die relative Molekülmasse und das molare Volumen dargestellt werden:

$$\varrho = \frac{M_\mathrm{r}}{V_\mathrm{m}} = \frac{M_\mathrm{r}P}{RT}. \tag{8}$$

(8) in (7) eingesetzt, ergibt für die Schallgeschwindigkeit

$$c = \sqrt{\frac{\varkappa RT}{M_\mathrm{r}}}. \tag{9}$$

Durch Auflösen nach dem adiabatischen Koeffizienten $\varkappa$ erhält man

$$\varkappa = \frac{M_\mathrm{r}c^2}{RT}. \tag{10}$$

In der KUNDTschen Röhre ist der Abstand $l$ zweier Schwingungsknoten gleich der halben Wellenlänge $\lambda/2$. Aus der bekannten Frequenz $f = 2500$ Hz folgt somit als Schallgeschwindigkeit

$$c = \lambda f = 2lf = 2 \cdot 0{,}068 \cdot 2500 \text{ m s}^{-1} = 340 \text{ m s}^{-1}.$$

Hieraus ergibt sich, in (10) die übrigen Zahlen eingesetzt,

$$\varkappa = \frac{29 \cdot 340^2}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 285} = 1{,}41.$$



## Aufgaben

A 2.2.1. Berechnen Sie nach dem Gleichverteilungssatz die Innere Energie von 1 l Helium, 1 l Wasserstoff, 1 l Kohlendioxid bei 1 at Druck. Die Energie ist in J anzugeben.

A 2.2.2. Welche Innere Energie besitzt nach dem Gleichverteilungssatz 1 g Uran bei 300 K? Vergleichen Sie diese Energie mit der Ruhenergie $E_0$.

A 2.2.3.* Bestimmen Sie den Mittelwert $\bar{\varepsilon}$, das mittlere Quadrat $\overline{\varepsilon^2}$ und das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}$ der Energie in GIBBSscher Verteilung. Welche Werte ergeben sich bei 300 K?

A 2.2.4. Berechnen Sie die spezifische Wärmekapazität fester Körper, bezogen auf 1 kg, für Blei, Kobalt, Kupfer, Nickel, Silber, Uran, Wolfram, Zinn, und vergleichen Sie die Ergebnisse mit den Meßwerten.

A 2.2.5. Wie groß ist nach dem Verteilungsgesetz der klassischen Statistik die spezifische Wärmekapazität, bezogen auf 1 kg, für KCl, $NaNO_3$, $KNO_3$, $Na_2CO_3$, CaO, $Cu_2O$, CuO? Vergleichen Sie die Ergebnisse mit den Meßwerten.

A 2.2.6. Berechnen Sie $C_p$, $C_v$, $\varkappa$ für ein Gas aus dreiatomigen Molekülen nach dem Gleichverteilungssatz a) bei eingefrorener Oszillation, b) wenn sämtliche Freiheitsgrade zur Wirkung kommen.

A 2.2.7. Berechnen Sie in gleicher Weise $C_p$, $C_v$, $\varkappa$ für ein vieratomiges Molekül nach dem Gleichverteilungssatz.

A 2.2.8. Wie groß ist nach der klassischen Theorie die spezifische Wärmekapazität des Sauerstoffes bei hohen Temperaturen, bezogen auf 1 kg? ($M_{O_2} = 32{,}0$.)

A 2.2.9.* 10 l Helium von 1000 K werden von 10 at auf 2,5 at entspannt. Berechnen Sie das Volumen und die Temperatur, wenn der Vorgang adiabatisch erfolgt, und vergleichen Sie das Ergebnis mit der isothermen Entspannung.

A 2.2.10. Auf welchen Druck muß Luft von 15 at adiabatisch entspannt werden, um eine Abkühlung von 320 K auf 160 K zu erreichen?

A 2.2.11. 4 l Luft von 8 at Druck und 350 K Temperatur werden auf 2 at entspannt. Die Entspannung erfolgt nicht völlig adiabatisch, d. h., an Stelle des adiabatischen Koeffizienten $\varkappa$ tritt der **polytrope Exponent** $n$ auf. Berechnen Sie diesen, wenn nach der Entspannung eine Temperatur von 250 K festgestellt wird.

A 2.2.12.** Leiten Sie für einen polytropen Vorgang mit dem Exponenten $n$ den allgemeinen Zusammenhang zwischen der Temperatur $T$ und dem Volumen $V$, sowie zwischen der Temperatur $T$ und dem Druck $P$ her. Welche Temperatur und welcher Druck ergeben sich, wenn 1 kmol eines idealen Gases von Normalverhältnissen (1,033 at, 273,16 K) polytrop mit dem Exponenten $n = 1{,}25$ auf das halbe Volumen komprimiert wird?

A 2.2.13. Berechnen Sie die Schallgeschwindigkeit in Luft bei $-50\,°C$ und bei $+50\,°C$. Für $\varkappa$ ist in beiden Fällen der theoretische Wert für das starre Molekül zu setzen; $M_L = 29{,}0$. Welche Schallgeschwindigkeit ergibt sich nach der klassischen Statistik für Wasserstoff bei 300 K?

## 2.3. Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen aus der Zustandssumme — Zweiter Hauptsatz



### E Einführung

Durch die **Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation**

$$\boxed{\Delta q \, \Delta p \geqq h} \qquad (1)$$

wird ein Zusammenhang zwischen der prinzipiellen Ungenauigkeit $\Delta q$ bei der Bestimmung einer Lagekoordinate und der Ungenauigkeit $\Delta p$ des gleichgerichteten

Impulses hergestellt. Dabei bezeichnet

$$\boxed{h = 6{,}6262 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}} \tag{2}$$

das **Plancksche Wirkungsquantum**. Unter Berücksichtigung der HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelation legt man fest, daß das Phasenvolumen $\Delta\Gamma$ einer Zelle des $s$-dimensionalen Phasenraumes die Größe

$$\Delta\Gamma = \Delta q_1 \cdots \Delta q_r\, \Delta p_1 \cdots \Delta p_r = h^r, \qquad r = \frac{s}{2} \tag{3}$$

hat.

**Beispiel 15**

Die Schwingung eines eindimensionalen Oszillators wird durch die Lagekoordinate $q = x$ und durch die Impulskoordinate $p = \mu\dot{x}$ dargestellt. Als Größe einer Phasenzelle folgt daraus $\Delta\Gamma = \Delta q\, \Delta p = \mu \cdot \Delta x\, \Delta\dot{x} = h$. Bei einem dreidimensional schwingenden Massenpunkt mit den Lagekoordinaten $q_1 = x$, $q_2 = y$, $q_3 = z$ und den Impulskoordinaten $p_1 = \mu\dot{x}$, $p_2 = \mu\dot{y}$, $p_3 = \mu\dot{z}$ beträgt die Größe der Phasenzelle $\Delta\Gamma = \Delta q_1\, \Delta q_2\, \Delta q_3\, \Delta p_1\, \Delta p_2\, \Delta p_3 = h^3$.

Legt man gemäß (3) den statistischen Berechnungen in einem $s$-dimensionalen Phasenvolumen Zellen der Größe $h^{\frac{s}{2}}$ zugrunde, so besteht zwischen der Entropie als thermodynamischer Zustandsfunktion und dem statistischen Gewicht $W$ die **Boltzmannsche Gleichung**

$$\boxed{S = k \ln W} \tag{4}$$

mit der **Boltzmann-Konstanten**

$$\boxed{k = 1{,}3806 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}}\,. \tag{4a}$$

Sie kann als statistische Definition der Entropie angesehen werden. Gleichung (4) bringt zum Ausdruck, daß die Entropie $S$ eine **extensive Größe** darstellt, die sich aus den Entropien abgeschlossener Teilsysteme additiv $\boxed{S = S_1 + S_2}$ zusammensetzt. Im Gegensatz dazu erhält man das statistische Gewicht $W$ des Gesamtsystems, indem man die statistischen Gewichte der Teilsysteme entsprechend den Grundgesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung multipliziert: $\boxed{W = W_1 W_2}$.

**Beispiel 16**

Betrachtet wird ein Energiespeicher aus zwei voneinander isolierten Gasflaschen. Das statistische Gewicht $W_1$ des ersten Teilsystems wird durch $k_1$ Kennzahlen $N_{11}, \ldots, N_{1k_1}$ festgelegt, das Gewicht $W_2$ des zweiten durch $k_2$ Größen $N_{21}, \ldots, N_{2k_2}$. Die vollständige Charakterisierung des

Energiespeichers erfolgt daher durch $k_1 + k_2$ Kenngrößen. Das statistische Gewicht einer bestimmten Verteilung beträgt nach dem Multiplikationssatz der Wahrscheinlichkeiten

$$W(N_{11}, \ldots, N_{1k_1}, N_{21}, \ldots, N_{2k_2}) = W(N_{11}, \ldots, N_{1k_1})\, W(N_{21}, \ldots, N_{2k_2}).$$

Für die Entropie des Gesamtsystems ergibt sich daraus nach der BOLTZMANNschen Gleichung (4)

$$S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln W_1 W_2 = k(\ln W_1 + \ln W_2) = S_1 + S_2.$$

Die Entropie ist somit eine extensive Größe im Gegensatz zum statistischen Gewicht.

Nach dem GIBBSschen Verteilungsgesetz ist die Belegung der einzelnen Energiezustände durch

$$N_i = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum\limits_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \tag{2.1./27}$$

bestimmt. Die im Nenner des Verteilungsgesetzes stehende Größe schreibt man

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\varphi}{kT}}. \tag{5}$$

Sie wird als **Zustandssumme** des thermodynamischen Systems bezeichnet. Multipliziert man den durch (5) definierten **Parameter** $\varphi$ mit der Teilchenzahl $N$, so ergibt sich die Zustandsgröße

$$N\varphi = -NkT \ln Z = -NkT \ln \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \tag{6}$$

Zur statistischen Berechnung der Entropie $S$ wird der natürliche Logarithmus des statistischen Gewichtes im Gleichgewichtszustand bestimmt. Die STIRLINGsche Formel angewandt, folgt

$$\ln W = \ln \frac{N!}{\prod\limits_i N_i!} = N(\ln N - 1) - \sum_i N_i(\ln N_i - 1). \tag{7}$$

Unter Berücksichtigung von $N = \sum\limits_i N_i$ erhält man aus (7), das GIBBSsche Verteilungsgesetz (2.1./27) beachtet,

$$\ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln \left(N e^{\frac{\varphi - \varepsilon_i}{kT}}\right) = \sum_i N_i \ln e^{\frac{\varphi - \varepsilon_i}{kT}}. \tag{8}$$

Hieraus ergibt sich, wenn man den Energiesatz $\sum\limits_i N_i \varepsilon_i = U$ und die Definitionsgleichung (6) berücksichtigt,

$$\ln W = \frac{\sum\limits_i N_i(\varepsilon_i - \varphi)}{kT} = \frac{U - N\varphi}{kT}. \tag{9}$$

Ersetzt man hierin $k \ln W$ auf Grund der BOLTZMANNschen Gleichung (4) durch die Entropie $S$, so folgt

$$N\varphi = U - TS = F \tag{10}$$

wobei $F$ die in (2.2.4./11) eingeführte **Freie Energie** bezeichnet. Anstatt gemäß (5) über sämtliche Makrozustände zu summieren, ist es vielfach zweckmäßiger, die Zustandssumme aus den Mikrozellen des Phasenraumes zu berechnen. Dabei hat man zu beachten, daß in (5) jeder der möglichen Makrozustände nur einmal einen Beitrag liefert. Zustände, die aus einem bereits gezählten Zustand allein durch Vertauschen gleicher Teilchen hervorgehen, dürfen also nicht mehr berücksichtigt werden. Für ein System aus $N$ Teilchen beträgt die Zahl dieser Permutationen $N!$. Nach der Summierung über sämtliche Mikrozellen des Phasenraumes hat man daher das Ergebnis durch $N!$ zu dividieren, um das wiederholte Berücksichtigen physikalisch gleicher Zustände zu korrigieren. Werden darüber hinaus $\tau$ physikalisch gleiche Zustände auf Grund von **Symmetrieeigenschaften** dargestellt, so hat man eine weitere Division durch $\tau$ vorzunehmen. Da jede Zelle des Phasenraumes sämtliche Teilchen des Systems charakterisiert, bedeutet die im Exponenten der Definitionsgleichung (5) stehende Größe $\varepsilon_i$ bei der Summierung über den Phasenraum die Innere Energie $U$ des Systems für die jeweils durchlaufene Phasenzelle. Ersetzt man die Summierung über sämtliche physikalisch verschiedenen Zustände durch eine Integration über sämtliche Variablen des Phasenraumes, so ergibt sich damit an Stelle von (5) das Zustandsintegral

$$\boxed{Z = \frac{1}{\tau N!} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U(q,p)}{kT}} \, \frac{dq_1 \cdots dq_r \, dp_1 \cdots dp_r}{h^r}}\,. \tag{11}$$

Der Phasenraum repräsentiert dabei einen makroskopischen Körper, der aus einem Teilchen mit $s = 2r$ Freiheitsgraden besteht. Für die **Freie Energie** $F$ ist gemäß (6) zu schreiben

$$\boxed{F = -kT \ln Z}\,. \tag{12}$$

Kennt man die Freie Energie $F$ eines Systems, so lassen sich die übrigen Zustandsfunktionen leicht berechnen. Nach dem I. Hauptsatz ist im Gleichgewichtszustand

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V. \tag{2.2./6}$$

Diese Größe in das Differential der Freien Energie

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) \tag{13}$$

eingesetzt, ergibt

$$\mathrm{d}F = -P\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T. \tag{14}$$

Die Freie Energie ist also als Funktion $F = F(V, T)$ des Volumens und der Temperatur aufzufassen.
Aus (14) erhält man durch partielles Differenzieren nach den Zustandsvariablen

$$\boxed{P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}. \tag{15}$$

Die Innere Energie $U$ folgt gemäß

$$\boxed{U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}. \tag{16}$$

Mit diesen Größen ist auch die Enthalpie

$$\boxed{H = U + PV} \tag{17}$$

bestimmt.
Das Differential wird nach dem I. Hauptsatz

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P, \tag{17a}$$

woraus man

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \tag{18}$$

erhält.
Die **Enthalpie** ist bei der Berechnung strömender Arbeitsstoffe von Bedeutung. Für isobare Prozesse $\mathrm{d}P = 0$ ergibt der I. Hauptsatz $(\partial Q)_P = \mathrm{d}H$, d. h., bei konstantem Druck wird die zugeführte Wärmeenergie vollständig zur Enthalpieerhöhung verwandt.
Als **Freie Enthalpie** $G$ definiert man

$$\boxed{G = H - TS}. \tag{19}$$

Das Differential der Freien Enthalpie wird unter Anwendung des I. Hauptsatzes

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T. \tag{19a}$$

Die Freie Enthalpie stellt somit eine Funktion $G = G(P, T)$ des Druckes und der Temperatur dar. Hieraus ergibt sich

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \qquad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{20}$$

sowie

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P. \tag{21}$$

Außer den aufgeführten Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen sind für thermodynamische Rechnungen die folgenden Beziehungen von Bedeutung, die man analog den Formeln (14) bis (20) aus dem I. Hauptsatz erhält:

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \qquad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V; \tag{22}$$

sowie

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \qquad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P; \tag{23}$$

ferner

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \tag{24}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{25}$$

Die Kenntnis der Entropiefunktion gestattet es, einen Prozeß auf **Reversibilität** zu untersuchen und die Richtung irreversibler Prozesse anzugeben.
Sämtliche Prozesse verlaufen stets so, daß das statistische Gewicht $W$ einem Maximum zustrebt. Bei reversiblen Prozessen in einem abgeschlossenen System bleiben das statistische Gewicht $W$ der Verteilung und damit auch die Entropie $S$ konstant. Finden irreversible Prozesse statt, so erhöht sich die Entropie des Gesamtsystems. Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann nicht abnehmen:

$$\boxed{\sum \Delta S \geqq 0}. \tag{26}$$

(26) bringt den **II. Hauptsatz der Thermodynamik** zum Ausdruck, der auch in folgenden gleichberechtigten Aussagen formuliert wird:

1. Wärme kann nicht von selbst von einem Körper niedriger zu einem Körper höherer Temperatur übergehen.

2. Es ist keine periodisch arbeitende Maschine möglich, die nichts anderes bewirkt als die Erzeugung mechanischer Arbeit unter Abkühlung eines Wärmespeichers.

3. Ein Prozeß, bei dem aus mechanischer Arbeit durch Reibung Wärme erzeugt wird, kann nicht vollständig rückgängig gemacht werden.

Betrachtet man ein **nichtabgeschlossenes System**, dem von außen die Wärmemenge $\delta Q$ zugeführt wird, so ergibt sich aus (26) folgende Formulierung des II. Hauptsatzes: Wächst bei einem Prozeß die Entropie des betrachteten Systems nicht nur mit der zugeführten Wärmeenergie $\delta Q$, so ist der Prozeß **irreversibel**. Es gilt also für sämtliche Prozesse eines Systems

$$\boxed{T\,\mathrm{d}S - \delta Q \geqq 0}. \tag{27}$$

Dabei kennzeichnet das obere Vorzeichen irreversible, das untere reversible Vorgänge.

Aus (26) und (27) folgen in Verbindung mit dem I. Hauptsatz (2.2./3) die Beziehungen

$$\boxed{\begin{array}{llll} T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \geqq \mathrm{d}U & (28\,\mathrm{a}) & -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V \geqq \mathrm{d}F & (28\,\mathrm{b}) \\ T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P \geqq \mathrm{d}H & (28\,\mathrm{c}) & -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P \geqq \mathrm{d}G & (28\,\mathrm{d}) \end{array}}\,. \qquad (28\,\mathrm{a-d})$$

In der klassischen Statistik bleiben Quantenprozesse unberücksichtigt. Die Bestimmung der Zustandsfunktionen aus dem klassischen Zustandsintegral $Z$ ist daher in gleicher Weise mit einem Fehler behaftet wie die Berechnung der Inneren Energie aus dem Gleichverteilungssatz. Im Verlauf eines thermodynamischen Prozesses interessieren jedoch weniger die Zustandsgrößen selbst als vielmehr ihre Veränderungen. Dabei heben sich vielfach die Quantenkorrekturen heraus, insbesondere wenn die Temperaturen weit genug vom absoluten Nullpunkt entfernt sind und wenn nicht zu große Temperaturunterschiede auftreten.
Die Quantenprozesse bedingen, daß sich die molare Wärmekapazität mit der Temperatur verändert. Berücksichtigt man diese Abhängigkeit, so ergeben sich zur Berechnung der Entropieänderung des idealen Gases, bezogen auf 1 kmol, die Formeln

$$\varDelta S = S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\,\mathrm{d}T - R \int_{P_1}^{P_2} \frac{\mathrm{d}P}{P} \qquad (29)$$

und

$$\varDelta S = S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T}\,\mathrm{d}T + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V}\,. \qquad (30)$$

(vgl. A 2.3.11)



## Probleme

### 2.3.1. Zustandsgrößen einatomiger Gase — Physikalische Bedeutung der Zustandsgrößen *U*, *F*, *H*

Helium mit der Masse $m = 1$ g wird in einen Zylinder mit dem Rauminhalt $V = 5$ l geleitet und auf eine Temperatur von $T = 400$ K gebracht.

a) Bestimmen Sie die Zustandssumme $Z$ und leiten Sie daraus die Freie Energie $F$, die Innere Energie $U$, die Entropie $S$ sowie die Enthalpie $H$ und die Freie Enthalpie $G$ her.

b) Welche Energie wird dem System entnommen, wenn sich bei gleichbleibender Temperatur in einem reversiblen Prozeß das Volumen verdoppelt?

c) Welche Energie nimmt das Gas auf, wenn es bei konstantem Druck ein Röhrensystem durchströmt und dabei seine Temperatur von $T = 400$ K auf $T_1 = 500$ K steigt?

d) Wie groß ist die zuzuführende Energie, wenn die Temperatur bei konstantem Volumen von $T = 400$ K auf $T_1 = 500$ K erhöht wird?

Berechnen Sie für sämtliche Fälle die Änderung der Entropie $S$ und der Inneren Energie $U$.

**Lösung**

a) Die Zustandssumme ist definiert

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \tag{1}$$

Bezeichnen wir die Lagekoordinaten der Teilchen im Zustand $i$ mit

$$x_{1i}, y_{1i}, z_{1i}, \ldots, x_{Ni}, y_{Ni}, z_{Ni},$$

die Impulskoordinaten mit

$$p_{x_{1i}}, p_{y_{1i}}, p_{z_{1i}}, \ldots, p_{x_{Ni}}, p_{y_{Ni}}, p_{z_{Ni}},$$

so folgt als kinetische Energie der $N$ Teilchen

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2\mu} \left(p^2_{x_{1i}} + p^2_{y_{1i}} + p^2_{z_{1i}} + \cdots + p^2_{x_{Ni}} + p^2_{y_{Ni}} + p^2_{z_{Ni}}\right). \tag{2}$$

Darin bezeichnet $\mu$ die Masse eines Teilchens. Bei den Bewegungen der einatomigen Teilchen handelt es sich immer um Translationen. Die abgeleiteten Zustandsgrößen erhalten daher den Index Tr.

Wir multiplizieren zum Zwecke der Integration jeden Summanden in (1) mit dem Phasenvolumen $\Delta\Gamma_i = \Delta q_i \Delta p_i$ der betreffenden Phasenzelle $i$ und dividieren gleichzeitig durch die Größe $h^{3N}$, die nach der HEISENBERGschen Unschärferelation ebenfalls das Volumen einer Phasenzelle im $6N$-dimensionalen Phasenraum angibt. Es erfolgt also für jeden Summanden eine Multiplikation mit der Größe

$$\frac{\Delta\Gamma_i}{h^{3N}} = \frac{\Delta p_i \Delta q_i}{h^{3N}}. \tag{3}$$

Dabei ist

$$\Delta p_i = \Delta p_{x_{1i}} \Delta p_{y_{1i}} \Delta p_{z_{1i}} \cdots \Delta p_{x_{Ni}} \Delta p_{y_{Ni}} \Delta p_{z_{Ni}}, \tag{4}$$

$$\Delta q_i = \Delta x_{1i} \Delta y_{1i} \Delta z_{1i} \cdots \Delta x_{Ni} \Delta y_{Ni} \Delta z_{Ni}. \tag{5}$$

Wegen der Vielzahl der Teilchen gehen wir zu differentiellen Phasenzellen über und schreiben für (1) das Phasenintegral

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma'} e^{-\frac{p_1^2 + \cdots + p_N^2}{2\mu kT}} \, d\Gamma =$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma'} e^{-\frac{p^2_{x_1} + p^2_{y_1} + p^2_{z_1} + \cdots + p^2_{x_N} + p^2_{y_N} + p^2_{z_N}}{2\mu kT}} \, dp_{x_1} \cdots dp_{z_N} \, dx_1 \cdots dz_N. \tag{6}$$

Die Integration erstreckt sich dabei über sämtliche physikalisch verschiedenen Zustände des Phasenraumes $\Gamma$. $\Gamma'$ bezeichnet daher $\Gamma$ unter Auslassung physikalisch gleicher Zustände.

Da im Integranden die räumlichen Variablen nicht auftreten, erhalten wir im Ergebnis der räumlichen Integration den Faktor $V^N$, wobei $V$ das Volumen des Gases bezeichnet.

Bei der Integration über den Impulsraum sind die Permutationen nicht mitzuzählen. Ebenso sind Zustände, die sich allein durch Vertauschung zweier gleicher Teilchen voneinander unterscheiden, nur einfach zu zählen. Die Zahl möglicher Permutationen bei $N$ Teilchen beträgt $N!$. Nach der Näherungsgleichung (2.1./8) $\ln N! \approx N \ln N - N$ folgt

$$N! \approx \frac{N^N}{e^N}.$$

Dividieren wir daher den Integranden durch $N!$, so kann das Zustandsintegral in der Form

$$Z = \frac{e^N V^N}{h^{3N} N^N} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{x_1}^2 + \cdots + p_{z_N}^2}{2\mu kT}} \, dp_{x_1} \cdots dp_{z_N} \tag{7}$$

dargestellt werden. Die Zerlegung des Integrals in $3N$ voneinander unabhängige Faktoren ergibt

$$\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2\mu kT}} \, dp\right]^{3N} = \sqrt{2\pi\mu kT}^{3N}.$$

Somit erhalten wir als Zustandsintegral des einatomigen Gases

$$\boxed{Z = \frac{e^N V^N}{h^{3N} N^N} \sqrt{2\pi \mu kT}^{3N}}. \tag{8}$$

Für die Freie Energie $F = F_{\text{Tr}}$ folgt daraus

$$\boxed{F_{\text{Tr}} = -kT \ln Z = -NkT \left[\ln \frac{V(2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}}}{N h^3} + 1\right]}. \tag{9}$$

Die Zahl $N$ der Teilchen ist gleich

$$N = \frac{N_A m}{M_r} = \frac{6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 10^{-3}}{4{,}003} = 1{,}50 \cdot 10^{23}.$$

Dieser Wert in (9) eingesetzt, wobei die Masse $\mu$ des Heliumatoms aus $\mu = M_r/N_A$ berechnet wird' liefert

$$F_{\text{Tr}} = -1{,}50 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}\, 400 \times$$
$$\times \left(\ln \frac{5 \cdot 10^{-3}}{1{,}5 \cdot 10^{23}} + \frac{3}{2} \ln \frac{2 \cdot 3{,}14 \cdot 4{,}003 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 400}{6{,}02 \cdot 10^{26} (6{,}62 \cdot 10^{-34})^2} + 1\right) \text{J} = -\,11{,}52\,\text{kJ}.$$

Die Entropie $S = S_{\text{Tr}}$ ergibt sich aus (9) gemäß

$$\boxed{S_{\text{Tr}} = -\left(\frac{\partial F_{\text{Tr}}}{\partial T}\right)_V = kN \left[\ln \frac{V}{N} \frac{(2\pi \mu kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2}\right]}. \tag{10}$$

Zur Berechnung der Inneren Energie verwenden wir die Beziehung

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V. \tag{11}$$

Mit $F_{\text{Tr}}$ aus (9) erhält man in Übereinstimmung mit dem Gleichverteilungssatz der klassischen Statistik

$$\boxed{U = \frac{3}{2} NkT}. \tag{12}$$

Die vorliegenden Zahlen ergeben

$$U = \frac{3}{2} \cdot 1{,}5 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 400 \text{ J} = 1242 \text{ J}. \tag{12a}$$

Mit den errechneten Werten folgt für die Entropie

$$S_{\text{Tr}} = \frac{U - F}{T} = \frac{1242 + 11520}{400} \text{ JK}^{-1} = 31{,}9 \text{ JK}^{-1}. \tag{10a}$$

Das gleiche Ergebnis liefert die numerische Auswertung der Formel (10). Der Druck $P$ ergibt sich auf Grund der Beziehung

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} = n\frac{N_A kT}{V} = \frac{nRT}{V}, \tag{13}$$

wobei $n = N/N_A = m/M_r$ die Zahl der Kilomol bezeichnet. Im vorliegenden Fall erhalten wir

$$P = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{4{,}003} \frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 400}{5 \cdot 10^{-3}} \text{ Nm}^{-2} = 1{,}69 \text{ at}.$$

Enthalpie $H$ und Freie Enthalpie $G$ folgen gemäß

$$H = U + PV, \qquad G = H - TS = U + PV - TS. \tag{14}$$

Mit den errechneten Zahlen ergibt sich

$$H = (1242 + 1{,}69 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \cdot 5 \cdot 10^{-3}) \text{J} = 2070 \text{ J},$$
$$G = (2070 - 400 \cdot 3{,}57) \text{J} = 642 \text{ J}.$$

b) Wird das Volumen verdoppelt, während die Temperatur konstant bleibt, so folgt aus (9) für die Freie Energie

$$F_{\text{Tr}}(2V, T) - F_{\text{Tr}}(V, T) = -NkT \ln 2. \tag{15}$$

Ebenso verändert sich nach (10) die Entropie

$$S_{\text{Tr}}(2V, T) - S_{\text{Tr}}(V, T) = Nk \ln 2, \tag{16}$$

während die Innere Energie $U$ des idealen Gases nach (11)

$$U_{\text{Tr}}(2V, T) - U_{\text{Tr}}(V, T) = 0 \tag{17}$$

konstant bleibt.

Nach der Definitionsgleichung (2.3./10) für die Freie Energie erhalten wir

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT. \tag{18}$$

Hierin den I. Hauptsatz (2.2./3) für reversible Prozesse

$$dU = (\delta Q)_{rev} - PdV = TdS - PdV \tag{19}$$

eingesetzt, liefert

$$dF = -PdV - SdT. \tag{20}$$

Für isotherme Prozesse $T = \text{const}$ ergibt sich somit

$$\boxed{(dF)_T = -PdV}. \tag{21}$$

Bei einem reversiblen isothermen Prozeß ist die nach außen hin geleistete Arbeit gleich der Abnahme der Freien Energie. Die Freie Energie gibt somit das gesamte **isotherm verfügbare Arbeitsvermögen des Systems** an. Für die geleistete Arbeit im Verlauf des isothermen Prozesses erhalten wir, wenn in (15) und (16) die vorgegebenen Zahlen eingesetzt werden,

$$\Delta F = F(2V, T) - F(V, T) = -1{,}50 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 400 \cdot 0{,}6931\ \text{J} =$$
$$= -574\ \text{J},$$

$$\Delta S = S(2V, T) - S(V, T) = 1{,}44\ \text{JK}^{-1}.$$

Das System verrichtet bei der isothermen Ausdehnung auf das doppelte Volumen eine Arbeit von 574 J = 58,5 kpm. Seine Innere Energie $U$ bleibt nach (17) konstant, während die Entropie $S$ zunimmt.

c) Zur Berechnung der erforderlichen Energie für die Temperaturzunahme bei konstantem Druck bilden wir nach der Definitionsgleichung (2.3./17) das Differential der Enthalpie

$$dH = d(U + PV).$$

Hierin das Differential $dU$ entsprechend dem I. Hauptsatz (19) eingesetzt, liefert

$$dH = T\,dS + V\,dP = (\delta Q)_{rev} + V\,dP. \tag{22}$$

Bleibt der Druck konstant, so folgt

$$\boxed{(\delta Q)_P = dH}. \tag{23}$$

Bei einem reversiblen isobaren Prozeß gibt die Zunahme der Enthalpie $H$ die von außen zugeführte Wärmeenergie an. Die Enthalpie $H$ bezeichnet also den bei konstantem Druck **verfügbaren Wärmevorrat des Systems.**

Nach (12) und (14) erhalten wir

$$H_{Tr} = U_{Tr} + PV = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT \tag{24}$$

und somit

$$\Delta H = \frac{5}{2} Nk\Delta T. \tag{25}$$

Zahlen eingesetzt, ergibt

$$\Delta H = H(P, T_1) = H(P, T) = \frac{5}{2} \cdot 1{,}5 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 100\,\mathrm{J} = 517\,\mathrm{J}.$$

Dem System sind 517 J zuzuführen, um eine isobare Temperaturerhöhung von 400 K auf 500 K zu erwirken. Dabei ändert sich die Innere Energie nach (12) um

$$\Delta U_{\mathrm{Tr}} = \frac{3}{2} Nk(T_1 - T) = 310\,\mathrm{J}.$$

Zur Berechnung der Entropieänderung berücksichtigen wir

$$V = n\frac{RT}{P}, \qquad V_1 = \frac{nRT_1}{P}$$

und erhalten aus (10)

$$\Delta S_{\mathrm{Tr}} = kN \ln \frac{V_1}{V} \frac{T_1^{\frac{3}{2}}}{T^{\frac{3}{2}}} = \frac{5}{2} kN \ln \frac{T_1}{T}. \tag{26}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt

$$\Delta S_{\mathrm{Tr}} = \frac{5}{2} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1{,}5 \cdot 10^{23} \ln \frac{500}{400}\,\mathrm{J K^{-1}} = 1{,}15\,\mathrm{J K^{-1}} \tag{26a}$$

d) Wächst die Temperatur bei konstantem Volumen $V$ von $T$ auf $T_1$, so erhält man aus (10) für die Entropiezunahme

$$\Delta S_{\mathrm{Tr}} = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_1}{T} \tag{27}$$

und aus (12) für die Zunahme der Inneren Energie

$$\Delta U_{\mathrm{Tr}} = \frac{3}{2} Nk(T_1 - T). \tag{28}$$

Während sich also für die Änderung der Inneren Energie die gleiche Formel wie im Falle c) ergibt, erhöht sich die Entropie bei der Temperaturzunahme mit konstantem Volumen nur um 60% gegenüber der Temperaturzunahme mit konstantem Druck. Man erhält somit aus dem Vergleich der Formeln (27) und (26) bzw. (26a)

$$\Delta S_{\mathrm{Tr}} = 0{,}6 \cdot 1{,}15\,\mathrm{J K^{-1}} = 0{,}90\,\mathrm{J K^{-1}}. \tag{27a}$$

Nach dem I. Hauptsatz gilt für Prozesse mit konstantem Volumen

$$\boxed{(\delta Q)_v = \mathrm{d}U}. \tag{29}$$

Die zuzuführende Energie ist daher im Falle des isochoren Prozesses gleich dem Zuwachs der Inneren Energie. Hierfür erhält man nach (28)

$$(\Delta Q)_v = \Delta U_{\mathrm{Tr}} = \frac{3}{2} Nk(T_1 - T) = 310\,\mathrm{J}. \tag{28a}$$

**Anmerkung zur Berechnung der Entropie, der Freien Energie und der Freien Enthalpie in der klassischen Statistik**

Die in 3. und 2. angewandten Formeln und die numerischen Ergebnisse gelten auf der Grundlage der klassischen Statistik. Danach kann die Entropie nur bis auf eine additive Konstante $S_0$ bestimmt werden. Wegen

$$F = U - TS \qquad \text{und} \qquad G = U - TS + PV$$

hat das zur Folge, daß die Freie Energie $F$ und die Freie Enthalpie $G$ nach der klassischen Statistik nur bis auf eine von der Temperatur $T$ linear abhängige Größe $S_0 T$ festgelegt werden können. Diese unbestimmte Größe fällt aus der Rechnung heraus, wenn isotherme Prozesse wie unter 2.3.1.b) ablaufen. Bei ihnen kann also mit der Freien Energie und ebenso mit der Freien Enthalpie ohne Berücksichtigung einer Grundkonstanten gearbeitet werden.
Die Bedeutung der Größen $F$ und $G$ liegt nicht in ihrer Anwendung für thermodynamische numerische Rechnungen. Hier kommen besonders der Inneren Energie $U$ und der Enthalpie $H$ Gewicht zu. Herausragendes Merkmal der **Gibbsschen Potentiale $F$ und $G$** ist vielmehr ihre Eigenschaft als thermodynamische Potentiale, d.h., man kann aus ihnen die übrigen Zustandsgrößen $U, H, C_p, C_v, S$ durch Differentiationsprozesse ableiten. Nach der Differentiation verbleibt als unbestimmte Größe höchstens noch eine Konstante, die herausfällt, wenn Zustandsänderungen untersucht werden.
Die genaue Festlegung der Entropiekonstanten durch das NERNSTsche Theorem wird in der Quantenstatistik abgeleitet, nach Klärung der Vorgänge beim Einschwingen von Freiheitsgraden sowie nach Erfassung der Elektronen- und Kernspinprozesse, die einen zusätzlichen Faktor in der Zustandssumme ergeben (vgl. 4.4., 4.5.).
Im allgemeinen sind Quanteneffekte bei Einschwingvorgängen und für tiefe Temperaturen von Bedeutung. Bei chemischen Prozessen, Lösungsvorgängen und Prozessen der Phasenumwandlung heben sie sich in der Regel heraus, so daß hier mit der in (2.3./11) abgeleiteten Formel gerechnet werden kann (halbklassische Näherung).
Bei allen derartigen Rechnungen hat man lediglich zu beachten, daß eine einmal angenommene Bezugsgröße für die Entropie unverändert beibehalten wird. Unter dieser Voraussetzung gelten die in 2. und 3. durchgeführten Rechnungen.

## 2.3.2.* Die Rotation zweiatomiger Moleküle aus verschiedenen Atomen

Berechnen Sie die Zustandssumme für Chlorwasserstoff und bestimmen Sie die Innere Energie und die Entropie $S$ von 2 l Chlorwasserstoff bei 300 K und 40 at Druck. Für den Rotationsradius ist $r = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$ m zu setzen. Die Atommassen $\mu_{\mathrm{H}}$ und $\mu_{\mathrm{Cl}}$ ergeben sich aus den relativen Atommassen $A_{\mathrm{H}} = 1{,}01$, $A_{\mathrm{Cl}} = 35{,}46$.

### Lösung

Zur Translationsenergie, die nach der gleichen Formel wie für das einatomige Gas zu berechnen ist, kommt bei einem zweiatomigen Molekül die Rotationsenergie hinzu. Wir stellen die Rotationsbewegung in Kugelkoordinaten dar (vgl. Bild 12), indem wir die cartesischen Koordinaten einsetzen:

$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi, \qquad y = r \sin\vartheta \sin\varphi, \qquad z = r\cos\vartheta. \tag{1}$$

Hieraus folgt für die Geschwindigkeitskomponenten bei konstantem $r$

$$\left.\begin{aligned} \dot{x} &= r(\cos\vartheta \cos\varphi\dot{\vartheta} - \sin\vartheta \sin\varphi\dot{\varphi}), \\ \dot{y} &= r(\cos\vartheta \sin\varphi\dot{\vartheta} + \sin\vartheta \cos\varphi\dot{\varphi}), \\ \dot{z} &= -r\sin\vartheta\dot{\vartheta} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

und damit für die Rotationsenergie eines Teilchens

$$\frac{\mu_r}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{\mu_r}{2}(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2\vartheta\,\dot{\varphi}^2). \tag{3}$$

$$\mu_r = \frac{\mu_H \mu_{Cl}}{\mu_H + \mu_{Cl}} \tag{4}$$

bezeichnet die **reduzierte Masse** des Chlormoleküls.
Schreiben wir für das Trägheitsmoment $J = \mu_r r^2$ und für die Komponenten des Drehimpulses $\mathfrak{M}$

$$\mathfrak{M}_\vartheta = J\dot{\vartheta} \quad (5), \qquad \mathfrak{M}_\varphi = J\sin\vartheta\,\dot{\varphi}, \tag{6}$$

so können wir die Rotationsenergie eines Teilchens auch in der Form $(\mathfrak{M}_\vartheta{}^2 + \mathfrak{M}_\varphi{}^2)/2J$ darstellen. Als Rotationsenergie der $N$ Teilchen im Zustand $i$ folgt damit

$$\varepsilon_{i\mathrm{Rot}} = \frac{1}{2J}(\mathfrak{M}^2_{\vartheta 1i} + \cdots + \mathfrak{M}^2_{\vartheta Ni} + \mathfrak{M}^2_{\varphi 1i} + \cdots + \mathfrak{M}^2_{\varphi Ni}). \tag{7}$$

Hieraus erhält man im Zustandsintegral den zusätzlichen Faktor

$$Z_{\mathrm{Rot}} = \frac{1}{h^{2N}}\int \mathrm{e}^{-\frac{\mathfrak{M}^2_{\vartheta 1} + \cdots + \mathfrak{M}^2_{\varphi N}}{2JkT}}\,\mathrm{d}\Gamma \tag{8}$$

mit

$$\mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}\mathfrak{M}_{\vartheta 1}\cdots\mathrm{d}\mathfrak{M}_{\varphi N}\,\mathrm{d}\varphi_1\cdots\mathrm{d}\varphi_N\,\sin\vartheta_1\,\mathrm{d}\vartheta_1\cdots\sin\vartheta_N\,\mathrm{d}\vartheta_N. \tag{9}$$

Die Integration über die Winkelvariablen ergibt

$$\int_0^\pi\cdots\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi_1\cdots\mathrm{d}\varphi_N\,\sin\vartheta_1\,\mathrm{d}\vartheta_1\cdots\sin\vartheta_N\,\mathrm{d}\vartheta_N = (4\pi)^N, \tag{10}$$

während aus dem Integral über den Impulsraum folgt

$$\left(\int \mathrm{e}^{-\frac{\mathfrak{M}^2}{2JkT}}\,\mathrm{d}\mathfrak{M}\right)^{2N} = \sqrt{2\pi JkT}^{2N}. \tag{11}$$

(9) bis (11) in (8) eingesetzt, liefert als zusätzlichen Faktor der Zustandssumme

$$Z_{\mathrm{Rot}} = \frac{(8\pi^2 JkT)^N}{h^{2N}}. \tag{12}$$

Der Beitrag, den die Rotation des Moleküls mit zwei verschiedenen Atomen zur Freien Energie leistet, ist somit durch

$$F_{\mathrm{Rot}} = -kT\ln Z_{\mathrm{Rot}} = -NkT\ln\frac{8\pi^2 JkT}{h^2} \tag{13}$$

festgelegt. Für den Entropiebeitrag der Rotation erhalten wir

$$S_{\mathrm{Rot}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk\left(1 + \ln\frac{8\pi^2 JkT}{h^2}\right), \tag{14}$$

für den Beitrag zur Inneren Energie

$$U_{\text{Rot}} = F_{\text{Rot}} + TS_{\text{Rot}} = NkT \tag{15}$$

in Übereinstimmung mit dem Gleichverteilungssatz.
Sämtliche abgeleiteten Zustandsgrößen sind nur von der Temperatur abhängig, im Gegensatz zu den Translationsanteilen, bei denen auch noch eine Abhängigkeit vom Volumen und damit vom Druck auftritt.
Setzt man die vorgegebenen Zahlen ein, so ergibt sich

$$N = N_{\text{A}} \frac{PV}{RT} = N_{\text{A}} \cdot 3{,}14 \cdot 10^{-3}\,\text{kmol}$$

und weiter aus (13) mit $N_{\text{A}} k = R$

$$U_{\text{Rot}} = 7{,}84\,\text{kJ}, \qquad S_{\text{Rot}} = 0{,}105\,\text{kJ K}^{-1}.$$

Für die Größen der Translation des zweiatomigen Gases erhalten wir analog den Formeln (2.3.1./10), (2.3.1./12) des einatomigen Gases

$$U_{\text{Tr}} = 11{,}76\,\text{kJ}, \qquad S_{\text{Tr}} = 0{,}388\,\text{kJ K}^{-1}.$$

Damit ergibt sich für die zu berechnenden Energiegrößen des Chlorwasserstoffs

$$U = U_{\text{Tr}} + U_{\text{Rot}} = 19{,}6\,\text{kJ}$$

und für die Entropie

$$S = S_{\text{Tr}} + S_{\text{Rot}} = 0{,}493\,\text{kJ K}^{-1}.$$

Die errechneten Werte sind als erste Näherungen zu betrachten, da die Veränderlichkeit der spezifischen Wärmekapazität nicht berücksichtigt wird.

## 2.3.3.* Rotation zweiatomiger Moleküle mit gleichen Atomen

Berechnen Sie den Beitrag der Rotation zur Freien Energie, zur Inneren Energie und zur Entropie für 1 kmol $O_2$. Wie verändern sich die Rotationsanteile der Größen $F$, $U$, $S$ bei einer Zunahme der Temperatur von 0 °C auf 50 °C?

### Lösung

In Analogie zum zweiatomigen Molekül mit verschiedenen Atomen ergibt sich für den zusätzlichen Faktor des Zustandsintegrals (s. 2.3.2./8)

$$Z_{\text{Rot}} = \frac{1}{h^{2N}} \int \mathrm{e}^{-\frac{\mathfrak{M}_{\vartheta 1}^2 + \cdots + \mathfrak{M}_{\varphi N}^2}{2JkT}}\, \mathrm{d}\Gamma. \tag{1}$$

Das Sauerstoffmolekül ist symmetrisch. Vertauscht man die beiden Atomkerne, so ergibt sich kein neuer physikalischer Zustand. Wir haben daher in der Zustandssumme (1) jeden Faktor durch zwei zu dividieren und erhalten entsprechend (2.3.2./12)

$$Z_{\text{Rot}} = \left(\frac{8\pi^2 JkT}{2h^2}\right)^N. \tag{2}$$

Auch hier zeigt sich im Gegensatz zu den Beiträgen der Translation nur eine Abhängigkeit von der Temperatur.
Die Freie Energie der Rotationsbewegung ergibt sich aus (2):

$$\boxed{F_{\mathrm{Rot}} = -kT \ln Z_{\mathrm{Rot}} = -NkT \ln \frac{4\pi^2 JkT}{h^2}}. \tag{3}$$

Der Entropiebeitrag wird gleich

$$\boxed{S_{\mathrm{Rot}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk\left(1 + \ln \frac{4\pi^2 JkT}{h^2}\right)}. \tag{4}$$

Für den Beitrag zur Inneren Energie folgt wie bei Molekülen mit zwei verschiedenen Atomen

$$\boxed{U_{\mathrm{Rot}} = F_{\mathrm{Rot}} + TS_{\mathrm{Rot}} = NkT}. \tag{5}$$

Erhöht man die Temperatur von $T$ auf $T + \Delta T$, so beträgt nach (3) der Zuwachs des Rotationsanteiles der Freien Energie

$$\Delta F_{\mathrm{Rot}} = -Nk\left[\Delta T \ln \frac{4\pi^2 Jk(T + \Delta T)}{h^2} + T \ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right)\right]. \tag{6}$$

(4) und (5) liefern

$$\Delta S_{\mathrm{Rot}} = Nk \ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right). \tag{7}$$

Mit den angegebenen Zahlen und $N = N_{\mathrm{A}}$ folgt unter Berücksichtigung von $N_{\mathrm{A}}k = R$

$$\Delta F_{\mathrm{Rot}} = -2{,}19 \cdot 10^3\,\mathrm{kJ}, \qquad \Delta S_{\mathrm{Rot}} = 1{,}40\,\mathrm{kJ}, \qquad \Delta U_{\mathrm{Rot}} = 416\,\mathrm{kJ}.$$

## 2.3.4.* Rotation mehratomiger Moleküle

Leiten Sie den Beitrag der Rotation mehratomiger Moleküle zur Freien Energie und zur Entropie ab. Wie groß ist dieser Beitrag für 1 kmol $H_2S$ bei 300 K? Die Hauptträgheitsmomente des $H_2S$-Moleküls betragen nach spektroskopischen Messungen $J_\xi = 2{,}7 \cdot 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}$, $J_\eta = 3{,}1 \cdot 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}$, $J_\zeta = 5{,}9 \cdot 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}$.

### Lösung

Ein Molekül mit drei und mehr Atomen besitzt drei Freiheitsgrade der Rotation. Die Hauptträgheitsachsen des rotierenden Moleküls wählen wir als Basis eines $\xi$, $\eta$, $\zeta$-Koordinatensystems. $J_\xi$, $J_\eta$, $J_\zeta$ bezeichnen die drei Hauptträgheitsmomente, $\mathfrak{M}_\xi$, $\mathfrak{M}_\eta$, $\mathfrak{M}_\zeta$ die zugehörigen Drehimpulskomponenten. Für die Rotationsenergie eines Teilchens folgt

$$\varepsilon_{\mathrm{Rot}} = \frac{\mathfrak{M}_\xi^2}{2J_\xi} + \frac{\mathfrak{M}_\eta^2}{2J_\eta} + \frac{\mathfrak{M}_\zeta^2}{2J_\zeta}. \tag{1}$$

In der Zustandssumme des dreiatomigen Gases erhalten wir daher auf Grund der Rotation den zusätzlichen Faktor

$$Z_{\text{Rot}} = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\left(\frac{\mathfrak{M}_{\xi 1}^2 + \cdots + \mathfrak{M}_{\xi N}^2}{2J_\xi kT} + \cdots + \frac{\mathfrak{M}_{\zeta 1}^2 + \cdots + \mathfrak{M}_{\zeta N}^2}{2J_\zeta kT}\right)} \mathrm{d}\Gamma_{\text{Rot}} \tag{2}$$

mit

$$\mathrm{d}\Gamma_{\text{Rot}} = \mathrm{d}\mathfrak{M}_{\xi 1} \cdots \mathrm{d}\mathfrak{M}_{\zeta N} \sin\varphi_{\xi 1}\, \mathrm{d}\varphi_{\xi 1}\, \mathrm{d}\varphi_{\eta 1}\, \mathrm{d}\varphi_{\zeta 1} \cdots \sin\varphi_{\xi N}\, \mathrm{d}\varphi_{\xi N}\, \mathrm{d}\varphi_{\eta N}\, \mathrm{d}\varphi_{\zeta N}. \tag{3}$$

Die Integration über $\varphi_\xi$ und $\varphi_\eta$ ergibt den Raumwinkel $4\pi$:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin\varphi_\xi\, \mathrm{d}\varphi_\xi\, \mathrm{d}\varphi_\eta = 4\pi .$$

Der dritte Freiheitsgrad liefert

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi_\zeta = 2\pi .$$

Somit erhalten wir durch Integration über die Winkelvariablen sämtlicher Teilchen

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \cdots \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin\varphi_{\xi 1}\, \mathrm{d}\varphi_{\xi 1}\, \mathrm{d}\varphi_{\eta 1}\, \mathrm{d}\varphi_{\zeta 1} \cdots \sin\varphi_{\xi N}\, \mathrm{d}\varphi_{\xi N}\, \mathrm{d}\varphi_{\eta N}\, \mathrm{d}\varphi_{\zeta N} = (8\pi^2)^N . \tag{4}$$

Ein Molekül besitzt **Symmetrieachsen.** Bei Drehung um eine dieser Achsen wird das Molekül in sich selbst überführt. Derartige Drehungen können also auch als Vertauschungen gleicher Atome gedeutet werden. Das völlig unsymmetrische Molekül geht durch eine Drehung um 360° in sich

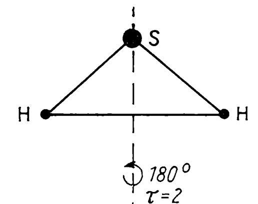



Bild 19. Die Symmetrie des gleichschenkligen $H_2S$-Moleküls.

selbst über. Die Zahl der Drehachsen beim unsymmetrischen Molekül wird daher gleich eins gesetzt. Beim gleichschenkligen $H_2S$-Molekül (s. Bild 19) kommt hierzu die Symmetrieachse des Dreiecks, so daß insgesamt zwei Symmetrieachsen vorhanden sind. Bezeichnen wir allgemein die Zahl der Symmetrieachsen eines Moleküls mit $\tau$, so läßt sich unter Berücksichtigung der Formel (4) das Rotationsglied der Zustandssumme in der Form

$$Z_{\text{Rot}} = \left(\frac{8\pi^2}{h^3 \tau}\right)^N \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{\mathfrak{M}_{\xi 1}^2 + \cdots + \mathfrak{M}_{\xi N}^2}{2J_\xi kT} + \cdots + \frac{\mathfrak{M}_{\zeta 1}^2 + \cdots + \mathfrak{M}_{\zeta N}^2}{2J_\zeta kT}\right)} \mathrm{d}\mathfrak{M}_{\xi 1} \cdots \mathrm{d}\mathfrak{M}_{\zeta N} \tag{5}$$

darstellen. Die Integration über ein Impulsmoment liefert

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\mathfrak{M}^2}{2JkT}}\, \mathrm{d}\mathfrak{M} = \sqrt{2\pi J kT} . \tag{6}$$

Somit folgt aus (5) für das Rotationsglied der Zustandssumme

$$Z_{\text{Rot}} = \left(\frac{8\pi^2}{h^3\tau}\right)^N \sqrt{2\pi\, kT}^{3N} \sqrt{J_\xi\, J_\eta\, J_\zeta}^N. \tag{7}$$

Hieraus erhalten wir für die Freie Energie

$$F_{\text{Rot}} = -kT \ln Z_{\text{Rot}} = -NkT \left(\frac{3}{2} \ln 8\pi^2 + \ln \frac{\sqrt{\pi\, J_\xi J_\eta J_\zeta\, k^3 T^3}}{h^3 \tau}\right). \tag{8}$$

Setzen wir für die Innere Energie nach dem Gleichverteilungssatz

$$U = \frac{3}{2} NkT, \tag{9}$$

so ergibt sich als Entropiebeitrag der Rotation mehratomiger Moleküle

$$S_{\text{Rot}} = \frac{U_{\text{Rot}} - F_{\text{Rot}}}{T} = \frac{3}{2} Nk \left(1 + \ln 8\pi^2 + \frac{2}{3} \ln \frac{\sqrt{\pi\, J_\xi J_\eta J_\zeta\, k^3 T^3}}{h^3 \tau}\right). \tag{10}$$

Zahlen eingesetzt, folgt für 1 kmol

$$F_{\text{Rot}} = -2{,}75 \cdot 10^3\,\text{kJ}, \qquad S_{\text{Rot}} = 1{,}92\,\text{kJ K}^{-1}.$$

## 2.3.5. Intermolekulare Oszillationen

Berechnen Sie die Veränderung des Beitrages der intermolekularen Oszillation zur Freien Energie, zur Inneren Energie und zur Entropie für 1 kmol Wasserstoff $H_2$ bei Erwärmung von 1500 K auf 2000 K. Für die Kreisfrequenz der Schwingung ist $\omega_0 = 8{,}3 \cdot 10^{14}\,\text{s}^{-1}$ zu setzen.

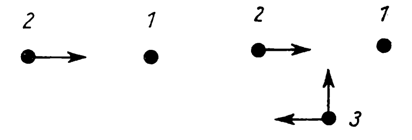



Bild 20. Doppelzählige Freiheitsgrade der Oszillation bei zwei- und dreiatomigen Molekülen.

**Lösung**

Wir betrachten im Molekül zwei Atome, die gegeneinander Schwingungen ausführen (vgl. Bild 20). Bezeichnen wir die reduzierte Auslenkung mit $q$, den reduzierten Impuls mit $p$, so folgt für die Energie des Oszillationszustandes $q, p$ nach der klassischen Schwingungstheorie

$$\varepsilon_{\text{OS}} = \frac{p^2}{2\mu_r} + \frac{\mu_r \omega_0^2 q^2}{2}, \tag{1}$$

wobei $\omega_0$ die Eigenfrequenz (Kreisfrequenz) des Schwingungssystems bezeichnet. Im Zustandsintegral ergibt sich infolgedessen der Faktor

$$\frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon_{os}}{kT}}\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p = \frac{1}{h}\sqrt{2\pi\mu_r kT}\sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_r\omega_0^2}} = \frac{kT}{\hbar\omega_0}. \qquad (2)$$

Darin ist

$$\boxed{\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1{,}05\cdot 10^{-34}\,\mathrm{Js}}\,.$$

Liegen $N$ Moleküle vor, in denen je $f_{os}$ Oszillationen mit den Eigenfrequenzen $\omega_1, \ldots, \omega_{f_{os}}$ angeregt wurden, so erhält man im Zustandsintegral für die Oszillationszustände den Faktor

$$Z_{os} = \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{f_{os}N} \frac{1}{\omega_1^N\omega_2^N\cdots\omega_{f_{os}}^N}. \qquad (3)$$

Hieraus folgt für den Beitrag zur Freien Energie

$$F_{os} = -kT\ln Z_{os} = -NkT\ln\left[\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{f_{os}}\frac{1}{\omega_1\cdots\omega_{f_{os}}}\right]. \qquad (4)$$

Der Entropiebeitrag wird gleich

$$S_{os} = -\left(\frac{\partial F_{os}}{\partial T}\right)_V = Nk\left[f_{os} + \ln\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{f_{os}}\frac{1}{\omega_1\cdots\omega_{f_{os}}}\right]. \qquad (5)$$

Damit erhält man für die Innere Energie

$$U_{os} = F_{os} + TS_{os} = f_{os}NkT \qquad (6)$$

in Übereinstimmung mit dem Gleichverteilungssatz, wenn man bei dessen Anwendung entsprechend der Zuordnung eines potentiellen und eines kinetischen Anteiles jeden oszillatorischen Freiheitsgrad doppelt zählt.

Im vorliegenden Fall entnehmen wir aus Tafel 10 für Wasserstoff bei 1500 K: $C_v = 2{,}89\,R$, bei 2000 K: $C_v = 3{,}12\,R$. Setzt man voraus, daß sämtliche 5 Freiheitsgrade der Translation und der Rotation voll angeregt sind, so ergibt sich für die Oszillationsfreiheitsgrade eines Teilchens im Mittel $f_{os}(1500) = 0{,}39$, $f_{os}(2000) = 0{,}62$.

Bei der Anwendung des Gleichverteilungssatzes werden diese Freiheitsgrade der Oszillation doppelt gezählt.

Aus (4) bis (6) folgt für die gesuchte Änderung der Zustandsgrößen mit $T_2 = 2000$ K, $T_1 = 1500$ K, $f_1 = 0{,}39$, $f_2 = 0{,}62$

$$\Delta F_{os} = -NkT_2f_2\ln\frac{kT_2}{\hbar\omega_0} + NkT_1f_1\ln\frac{kT_1}{\hbar\omega_0}, \qquad (7)$$

$$\Delta S_{os} = Nk(f_2 - f_1) + Nk\left(f_2\ln\frac{kT_2}{\hbar\omega_0} - f_1\ln\frac{kT_1}{\hbar\omega_0}\right), \qquad (8)$$

$$\Delta U_{os} = Nk(f_2T_2 - f_1T_1). \qquad (9)$$

Zahlen eingesetzt, erhält man, bezogen auf 1 kmol,

$$\Delta F_{0S} = 1180 \text{ kcal kmol}^{-1}, \qquad \Delta S_{0S} = 0{,}16 \text{ kcal kmol}^{-1}\text{K}^{-1},$$
$$\Delta U_0 = 1310 \text{ kcal kmol}^{-1}.$$

Bei der Rechnung ist für eine unvollständig angeregte Schwingung mit der Frequenz $\omega_r$ die Beziehung

$$\ln \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^f \frac{1}{\omega_1 \cdots \omega_f} = f \ln \frac{kT}{\hbar \omega_0} \tag{10}$$

zu berücksichtigen.

### 2.3.6. Entropiezunahme bei Ausgleichsvorgängen (irreversibler Prozeß)

1 kmol Helium mit einem Druck von 2 at und einer Temperatur von 300 K ist gegen 2 kmol Sauerstoff mit einem Druck von 3 at und einer Temperatur von 200 K durch eine Wand abgegrenzt; das ganze System ist wärmeisoliert. Berechnen Sie Druck und Temperatur des Gasgemisches nach Entfernung der Trennwand und Einstellung des Gleichgewichtes. Bestimmen Sie die Entropieänderung infolge des Ausgleichprozesses.

**Lösung**

Für die beiden Gase gelten die Gasgleichungen

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1, \qquad P_2 V_2 = n_2 R T_2. \tag{1}$$

Das Gasgemisch erfüllt nach Ausgleich der Temperaturen und des Druckes die Beziehung

$$P V = n R T. \tag{2}$$

Dabei ist

$$n = n_1 + n_2, \qquad V = V_1 + V_2. \tag{3}$$

Wir können uns den Mischvorgang in einen Prozeß der isothermen Entspannung und einen anschließenden Prozeß des Temperaturausgleiches zerlegt denken. Nachdem sich beide Gase unter Beibehaltung ihrer Temperaturen auf das Volumen $V$ ausgedehnt haben, besteht zwischen ihnen noch kein Gleichgewicht. Es stellt sich erst ein, wenn durch Stöße zwischen den Molekülen ein Ausgleich der Temperaturen erfolgt ist. Dieser Wärmeausgleich geht bei dem konstantem Volumen $V$ vor sich. Nach der RICHMANNschen Regel über die Gleichheit der ausgetauschten Wärmemengen folgt

$$n_1 C_{v1}(T_1 - T) = n_2 C_{v2}(T - T_2). \tag{4}$$

Aus (4) ergibt sich

$$T = \frac{n_1 C_{v1} T_1 + n_2 C_{v2} T_2}{n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2}}. \tag{5}$$

$T$ aus (5) in (2) eingesetzt, liefert den Gesamtdruck $P$. Im vorliegenden Fall erhalten wir, wenn die spezifische Wärmekapazität nach dem Gleichverteilungssatz für fehlende Oszillation bestimmt wird,

$$T = \frac{1 \cdot 3 \cdot 300 + 2 \cdot 5 \cdot 200}{1 \cdot 3 + 2 \cdot 5} \text{ K} = 223 \text{ K}.$$

Zur Berechnung des Druckes $P$ haben wir zunächst das Volumen $V$ gemäß

$$V = V_1 + V_2 = R\left(\frac{n_1 T_1}{P_1} + \frac{n_2 T_2}{P_2}\right) \tag{6}$$

zu ermitteln. Wir erhalten

$$V = 8{,}314 \cdot 10^3 \left(\frac{1 \cdot 300}{2 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4} + \frac{2 \cdot 200}{3 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}\right) \mathrm{m}^3 = 24{,}0\ \mathrm{m}^3.$$

Damit folgt nach (2) für den Druck des Gasgemisches

$$P = \frac{n\,RT}{V} = \frac{3 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 223}{24{,}0}\ \mathrm{N\,m^{-2}} = 2{,}36\ \mathrm{at}.$$

Bei einatomigen Helium bestehen nur translatorische Bewegungsvorgänge. Für die Entropie ergibt sich somit

$$S_{\mathrm{Tr}} = kN\left[\ln \frac{V}{N}\frac{(2\pi\mu\,kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2}\right]. \tag{2.3.1./10}$$

Ersetzen wir hierin $V$ entsprechend der allgemeinen Gasgleichung durch $n\,RT/P$, ebenso $N$ durch $nN_{\mathrm{A}}$, so folgt

$$S_{\mathrm{Tr}} = nR\left[\ln \frac{kT}{P}\frac{(2\pi\mu\,kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2}\right]. \tag{7}$$

Das zweiatomige Sauerstoffgas enthält zusätzlich die Rotationsentropie

$$S_{\mathrm{Rot}} = Nk\left(1 + \ln \frac{4\pi^2 J\,kT}{h^2}\right) = nR\left(1 + \ln \frac{4\pi^2 J\,kT}{h^2}\right) \tag{2.3.3./4}$$

Wir erhalten somit bei der Temperatur $T$ und dem Druck $P$ für $n_1$ kmol Helium und $n_2$ kmol Sauerstoff die Entropien

$$S_{\mathrm{He}} = n_1 R\left[\ln \frac{kT}{P}\frac{(2\pi\mu_{\mathrm{H_2}}\,kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2}\right], \tag{8}$$

$$S_{\mathrm{O_2}} = n_2 R\left[\ln \frac{kT}{P}\frac{(2\pi\mu_{\mathrm{O_2}}\,kT)^{\frac{3}{2}}\,4\pi^2 J\,kT}{h^5} + \frac{7}{2}\right]. \tag{9}$$

Hieraus ergibt sich als Entropiezuwachs infolge des Mischungsprozesses

$$\Delta S = \Delta S_{\mathrm{He}} + \Delta S_{\mathrm{O_2}} = R\left[n_1 \ln \left(\frac{T}{T_1}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{P_1}{P} + n_2 \ln \left(\frac{T}{T_2}\right)^{\frac{7}{2}} \frac{P_2}{P}\right]. \tag{10}$$

Zahlen eingesetzt, liefert

$$\Delta S = 8{,}317 \cdot 10^3 \left[\ln \left(\frac{223}{300}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{2}{2{,}36} + 2 \ln \left(\frac{223}{200}\right)^{\frac{7}{2}} \frac{3}{2{,}36}\right] \mathrm{J\,K^{-1}} = 2{,}80\ \mathrm{kJ\,K^{-1}}.$$

Durch die Mischung beider Gase wurde die Entropie erhöht. Eine Wärmezufuhr von außen ist dabei nicht erfolgt. Der Prozeß ist daher irreversibel.

## 2.3.7. Zustandsfunktionen beim Carnotschen Kreisprozeß

Für Vergleichszwecke werden Wärmekraftmaschinen auf ideale reversible Kreisprozesse bezogen. Berechnen Sie für einen idealen Verbrennungsmotor die Leistung und den Wirkungsgrad. Das Volumen des Verdichtungsraumes beträgt $V_c = 500\ \text{cm}^3$, das Volumen des Zylinders $V_z = 8000\ \text{cm}^3$. Für die Temperatur in der Brennkammer werden $T_1 = 1800$ K gemessen, für die Temperatur der Auspuffgase $T_2 = 650$ K. Als Arbeitsstoff ist Luft (mit einem Zusatz gasförmiger Verbrennungsprodukte) zugrunde zu legen ($\varkappa = C_p/C_v = 1{,}4$). Der Verbrennungshöchstdruck beträgt $P_c = 80$ at, die Drehzahl $n = 1200\ \text{min}^{-1}$.

### Lösung

Wir idealisieren den gesamten Vorgang durch einen reversiblen Kreisprozeß (vgl. Bild 21), bestehend aus zwei Isothermen (0—1 und 2—3) und zwei Adiabaten (1—2 und 3—0).
Bei den isothermen Vorgängen gilt nach dem I. Hauptsatz

$$(P\,\mathrm{d}V)_T = (T\,\mathrm{d}S - \mathrm{d}U)_T = -(\mathrm{d}F)_T, \tag{1}$$

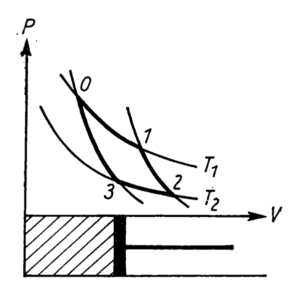


Bild 21. Kreisprozeß.

d. h., die mechanische Arbeit ergibt sich aus der Freien Energie $F$. Dagegen folgt für die adiabatischen Prozesse

$$(P\,\mathrm{d}V)_S = -\mathrm{d}U. \tag{2}$$

Man hat bei diesen also die Änderung der Inneren Energie $U$ zu berechnen. Durch die isotherme Entspannung 0—1 wird das Volumen des komprimierten Gases bei gleichbleibender Temperatur $T_1$ von $V_0 = V_c$ auf $V_1$ vergrößert. Zur Berechnung der Leistung im ersten Arbeitstakt ist nach (1) die Änderung der Freien Energie $F$ zu bestimmen. Diese setzt sich aus dem Translationsanteil (2.3.1./9), dem Rotationsanteil (2.3.3./3) sowie dem Oszillationsanteil (2.3.6./5) zusammen. Die Rotations- und Oszillationsanteile hängen nur von der Temperatur ab, die konstant bleibt. Man hat also nur die Änderung der Translationsanteile zu berücksichtigen. Für die beim ersten Arbeitstakt verrichtete Arbeit folgt somit aus (1) und (2.3.1./9)

$$A_{01} = \int_{V_0}^{V_1} P\,\mathrm{d}V = -\Delta F = -[F(T_1, V_1) - F(T_1, V_0)] = NkT_1 \ln \frac{V_1}{V_0}. \tag{3}$$

Während der anschließenden adiabatischen Entspannung vergrößert sich das Volumen von $V_1$ auf $V_2 = V_z$, die Temperatur steigt auf $T_2$. Zur Berechnung des bereits in (3) verwendeten Vo-

lumens $V_1$ benutzen wir die adiabatische Beziehung (vgl. Aufgabe A 2.2.12.)

$$T_1 V_1^{\varkappa-1} = T_2 V_2^{\varkappa-1}. \tag{4}$$

Wir lösen nach $V_1$ auf und erhalten mit den vorgegebenen Zahlen

$$V_1 = V_2 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa-1}} = 8000 \left(\frac{650}{1800}\right)^{2,5} \text{cm}^3 = 626{,}7 \text{ cm}^3.$$

Die vom System während des zweiten Arbeitstaktes verrichtete Arbeit wird nach (2) und dem Gleichverteilungssatz

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P \,\mathrm{d}V = \Delta U = U(T_2) - U(T_1) = \frac{fNk}{2}(T_2 - T_1). \tag{5}$$

$f$ bezeichnet darin die Zahl der Freiheitsgrade eines Moleküls.
Der dritte Takt komprimiert das Volumen von $V_2$ auf $V_3$ bei der konstanten Temperatur $T_2$. In Analogie zu (3) erhält man für die vom System verrichtete Arbeit

$$A_{23} = NkT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} < 0. \tag{6}$$

Mit dem den Kreisprozeß abschließenden adiabatischen Komprimierungsprozeß 3—0 verringert sich das Volumen von $V_3$ auf $V_0 = V_c$; die Temperatur steigt von $T_2$ auf $T_1$. Dabei verrichtet entsprechend (5) das System die Arbeit

$$A_{30} = \frac{fNk}{2}(T_1 - T_2) = -A_{12}. \tag{7}$$

Die Anteile (5) und (7) der adiabatischen Arbeiten heben sich also gegenseitig auf.
Für das Volumen $V_3$ in (6) folgt nach (4) die Beziehung

$$\frac{V_3}{V_0} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\varkappa-1}} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{bzw.} \quad \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_0}{V_1}. \tag{8}$$

Man erhält somit als gesamte während eines Kreislaufs verrichtete Arbeit

$$A = \oint P \,\mathrm{d}V = A_{01} + A_{12} + A_{23} + A_{30} = Nk(T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_0}. \tag{9}$$

Die Größe $Nk = nR$ ergibt sich aus dem Verbrennungshöchstdruck $P_c$, der beim Volumen $V_0 = V_c$ und der Temperatur $T_1$ angenommen wird. Nach der Gasgleichung folgt, Zahlen eingesetzt,

$$Nk = nR = \frac{P_c V_c}{T_1} = \frac{80 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \cdot 500 \cdot 10^{-6} \text{ J}}{1800 \text{ kmol K}} = 2{,}18 \text{ J kmol}^{-1}.$$

Damit erhalten wir für die verrichtete Arbeit, bezogen auf einen Arbeitsgang,

$$A = Nk(T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_0} = 2{,}18 \cdot 1150 \ln \frac{626{,}7}{500} \text{ J} = 566{,}4 \text{ J} = 57{,}8 \text{ kpm}.$$

Die Umdrehungszahl beträgt $n = 1200\,\text{min}^{-1}$. In einer Sekunde erbringt der Motor somit bei idealer Funktionsweise die Leistung

$$\dot{A} = 20 \cdot 566{,}4\ \text{Js}^{-1} = 11{,}38\ \text{kW}.$$

Als Äquivalent der verrichteten Arbeit ist während der isothermen Entspannung 0—1 die Wärmeenergie

$$Q = Q_{01} = A_{01} = NkT_1 \ln \frac{V_1}{V_0} \tag{10}$$

zuzuführen. Die während des isothermen Komprimierungsprozesses 2—3 entstehende Wärmeenergie

$$Q_{23} = NkT_2 \ln \frac{V_2}{V_3} \tag{11}$$

geht dem System verloren. Für den **Wirkungsgrad des idealen Verbrennungsmotors** ergibt sich damit aus (9) und (10)

$$\boxed{\eta = \frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}} = \frac{(1800-650)\ \text{K}}{1800\ \text{K}} = 0{,}639. \tag{12}$$

Infolge irreversibler Prozesse und größerer Abweichungen von den idealen Voraussetzungen liegt der praktische Wirkungsgrad eines Verbrennungsmotors bei ungefähr 0,35.

## 2.3.8. Wärmepumpe

Zur Versorgung eines größeren Komplexes mit Wärmeenergie wird eine Wärmepumpe mit der Leistung 1000 kW projektiert. Dabei soll eine Temperatur $\vartheta_1 = 100\,°\text{C}$ aufrecht erhalten werden, wenn die Außentemperatur $\vartheta_2 = 0\,°\text{C}$ beträgt. Berechnen Sie die hierfür erforderliche mechanische Leistung. Wie groß ist der Wirkungsgrad der Wärmepumpe?

### Lösung

Die Wärmepumpe wird ebenso wie der Verbrennungsmotor durch einen Carnotschen Kreisprozeß idealisiert. Dieser verläuft bei der Wärmepumpe im mathematisch positiven Drehsinn (s. Bild 21), also entgegengesetzt zur Arbeitskraftmaschine in 2.3.7.
Während der isothermen Kompression 1—0 bei der höheren Temperatur $T_1$ nimmt das System mechanische Arbeit auf und liefert dafür den gleichen Betrag an Wärmeenergie

$$Q_{10} = NkT_1 \ln \frac{V_1}{V_0}. \tag{1}$$

Diese wird dem Verbraucher zugeführt. Durch die isotherme Entspannung 3—2 wird der Umgebung bei der niedrigeren Temperatur $T_2$ Wärme entzogen und dafür die mechanische Arbeit

$$A_{32} = NkT_2 \ln \frac{V_1}{V_0} \tag{2}$$

zurückgegeben. Die Beiträge der adiabatischen Prozesse heben sich heraus. Für die aufzuwendende mechanische Arbeit $A$ erhält man somit entsprechend dem Inhalt des umfahrenen Kurvenvierecks in Bild 21

$$A = Nk(T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_0}. \tag{3}$$

Als **Wirkungsgrad $\eta$ der Wärmepumpe** definiert man das Verhältnis der aufgenommenen Wärmeenergie zur aufgewandten mechanischen Arbeit

$$\eta = \frac{Q_{10}}{A} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \tag{4}$$

Zahlen eingesetzt, folgt

$$\eta = \frac{373\ \mathrm{K}}{(373 - 273\ \mathrm{K})} = 3{,}73.$$

Um eine Leistung von 1000 kW zu erhalten, ist also eine mechanische Leistung von nur

$$A = \frac{Q_{10}}{\eta} = \frac{1000}{3{,}73}\ \mathrm{kW} = 268\ \mathrm{kW}$$

erforderlich.



## Aufgaben

A 2.3.1. Berechnen Sie die Freie Energie $F$, die Entropie $S$, die Enthalpie $H$ und die Freie Enthalpie $G$ für 1 l Helium bei 1500 K Temperatur und 1 mbar Druck.

A 2.3.2. 1 l Helium von 1500 K Temperatur und 1 mbar Druck wird adiabatisch entspannt und nimmt danach ein Volumen von 2 l ein. Wie verändern sich dabei das isotherme Arbeitsvermögen und die Entropie?

A 2.3.3. Wie verändern sich das isotherme Arbeitsvermögen und die Entropie von 1 l Helium mit der Temperatur 1500 K und dem Druck 1 mbar, wenn das Gas isotherm auf das Volumen $V = 2$ l entspannt wird?

A 2.3.4.* Berechnen Sie den Beitrag der Rotation zur Freien Energie, zur Inneren Energie, zur Entropie sowie zur Enthalpie und zur Freien Enthalpie für 1 kmol Wasserdampf von 400 K bei 1,5 at Druck. Die Hauptträgheitsmomente des $H_2O$-Moleküls betragen $J_\xi = 10 \cdot 10^{-47}\ \mathrm{kg\ m^2}$, $J_\eta = 1{,}9 \cdot 10^{-47}\ \mathrm{kg\ m^2}$, $J_\zeta = 2{,}9 \cdot 10^{-47}\ \mathrm{kg\ m^2}$.

A 2.3.5.* 2 kmol Chlorwasserstoff werden von 300 K auf 350 K erwärmt. Berechnen Sie die Zunahme der Inneren Energie und der Entropie. Dabei kann vorausgesetzt werden, daß die Schwingungen der beiden Atome gegeneinander noch nicht angeregt sind. Das Volumen bleibt bei der Erwärmung konstant.

A 2.3.6.* Berechnen Sie die Änderung des Rotationsanteiles der Freien Energie und der Entropie für 1 kmol Wasserstoff bei Erwärmung von 350 K auf 400 K.

A 2.3.7.* 1 kmol Sauerstoff unter Normalverhältnissen wird polytrop mit dem Exponenten $n = 1{,}25$ auf das halbe Volumen komprimiert. Berechnen Sie die Änderung der Rotationsanteile der Größen $U$ und $S$.

A 2.3.8. Wie verändern sich für 1 kmol Sauerstoff die Oszillationsanteile der Größen $F$, $U$, $S$ bei Erwärmung von 2000 K auf 2500 K? Dabei ist mit $f_{os} = 1$ zu rechnen. Die Wellenzahl der Oszillationsschwingungen beträgt nach spektroskopischen Untersuchungen $\frac{1}{\lambda} = 1{,}58 \cdot 10^5\ \mathrm{m}^{-1}$.

A 2.3.9. Berechnen Sie die Änderung des Oszillationsbeitrages zur Entropie bei der Erwärmung von 1000 K auf 1500 K für 1 kmol Sauerstoff. $C_v\ (1500) = 3{,}40\ R$, $C_v\ (1000) = 3{,}20\ R$.

A 2.3.10. 1 kmol Stickstoff von 400 K und 2 kmol Sauerstoff von 300 K werden bei dem konstant bleibenden Druck von 1 at miteinander gemischt. Berechnen Sie die Veränderung der Entropie. Die Oszillationen sind bei den angegebenen Temperaturen noch nicht wirksam.

A 2.3.11. Zwischen 1 kmol Stickstoff, $T_1 = 400$ K, $P_1 = 1$ at, und 2 kmol Sauerstoff, $T_2 = 300$ K, $P_2 = 1$ at, findet Temperaturausgleich ohne Mischung statt. Berechnen Sie die Entropieänderung bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen.

A 2.3.12. Stickstoff, $n_1 = 1$, $P_1 = 1$ at, und Sauerstoff, $n_2 = 2$, $P_2 = 2$ at, befinden sich auf einer Temperatur $T = 300$ K. Beide Gase sind durch eine Wand voneinander getrennt. Berechnen Sie die Entropieänderung nach Entfernung der Trennwand und nach Mischung beider Gase.

A 2.3.13. Berechnen Sie die Leistung eines Lastwagenmotors mit dem Verdichtungsraum $V_c = 1500\ \mathrm{cm}^3$ und dem Zylindervolumen $V_z = 24000\ \mathrm{cm}^3$, wenn die Entzündungstemperatur $T_1 = 1900$ K, die Temperatur der Auspuffgase $T_2 = 700$ K beträgt. Für den Verbrennungshöchstdruck sind $P_c = 85$ at anzusetzen, die Umdrehungszahl beträgt $1800\ \mathrm{min}^{-1}$. Wie groß ist der Wirkungsgrad? Es sind reversible CARNOTsche Kreisprozesse vorauszusetzen mit $\varkappa = 1{,}4$.

A 2.3.14. Weisen Sie nach, daß eine Wärmekraftmaschine mit höherem Wirkungsgrad als beim reversiblen CARNOTschen Kreisprozeß dem II. Hauptsatz widerspricht.

A 2.3.15.* Definieren Sie den **Wirkungsgrad einer Kältemaschine** aus der abgeführten Wärmeenergie und der aufzuwendenden mechanischen Arbeit. Wie groß ist diese, wenn bei 50 °C Außentemperatur das Kühlgut eine Temperatur von −20 °C haben soll? Welche mechanische Energie ist aufzuwenden, wenn zum Ausgleich für unvollständige Isolierung dem Kühlraum $1\ \mathrm{kcal\ min}^{-1}$ entzogen werden soll? Die Rechnung ist für einen reversiblen CARNOTschen Kreisprozeß durchzuführen.

A 2.3.16.* Zwei Zylinder enthalten je 0,1 kmol Stickstoff. Der eine hat das Fassungsvermögen $V_1 = 50$ l, der zweite $V_2 = 100$ l. Beide befinden sich auf der Temperatur $T_0 = 300$ K. Berechnen Sie die maximal zu gewinnende Arbeit, wenn beide Zylinder miteinander verbunden werden. Intermolekulare Oszillationen sind nicht zu berücksichtigen; $f = 5$.

A 2.3.17.* Ein irreversibler Vorgang, z. B. eine chemische Reaktion, verläuft in einem konstanten Volumen bei gleichbleibender Temperatur. Untersuchen Sie die Freie Energie.

A 2.3.18.* Untersuchen Sie die Freie Enthalpie bei einem irreversiblen Prozeß für ein isotherm-isobares System.

## 2.4. Fluktuationen in thermodynamischen Systemen

**E** **Einführung**

In einem makroskopischen Körper, der sich im Gleichgewicht befindet, fluktuieren die thermodynamischen Größen um ihre Mittelwerte. Zur Untersuchung dieser Schwankungen betrachtet man innerhalb eines Gesamtsystems ein Teilsystem (vgl. Bild 22) und bestimmt für dieses die Fluktuationen. Das Gesamtsystem wird als

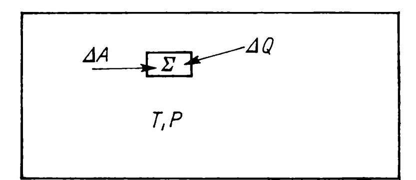



Bild 22. Teilsystem Σ in einem makroskopischen Körper.

derart groß vorausgesetzt, daß seine Temperatur $T$ und sein Druck $P$ als konstant angesehen werden können. Es werden also Prozesse in einem **isotherm-isobaren** Gesamtsystem betrachtet, in dem die Freie Enthalpie einem Minimum zustrebt (vgl. A 2.3.18).

Während der Fluktuation ändert sich die Entropie $S_g$ des Gesamtsystems um $\Delta S_g$. An das Teilsystem wird dabei die Arbeit $\Delta A = T \Delta S_g$ übertragen. Das Teilsystem befindet sich mit seiner Umgebung während der Fluktuation **nicht im Gleichgewicht**. Infolgedessen ist seine Freie Enthalpie nicht mehr allein eine Funktion der Temperatur und des Druckes (vgl. 2.3/19a); sie ändert sich um

$$\Delta G = -T \Delta S_g. \tag{1}$$

Andererseits können die Fluktuationen innerhalb des Teilsystems ähnlich den mechanischen Schwingungen als **reversible Vorgänge** behandelt werden. Setzt man daher für Druck und Temperatur die durch das Gesamtsystem bestimmten Mittelwerte ein, so folgt

$$\Delta G = \Delta U - T \Delta S + P \Delta V. \tag{2}$$

Das statistische Gewicht $\Delta W$ einer Schwankung hängt nach der Boltzmannschen Gleichung (2.3./4) mit der Entropieänderung gemäß

$$\Delta S_g = k \ln \Delta W \tag{3}$$

zusammen. Diese Gleichung kann man nach $\Delta W$ auflösen und für $\Delta S_g$ die nach (1) und (2) sich ergebenden Größen einsetzen. Es folgt

$$\Delta W = e^{\frac{\Delta S_g}{k}} = e^{\frac{T \Delta S - \Delta U - P \Delta V}{kT}} \tag{4}$$

$\Delta S$, $\Delta U$ und $\Delta V$ geben die Schwankung der Entropie, der Inneren Energie und des Volumens an, bezogen auf das Teilsystem.
Die einzelnen Schwankungsgrößen sind voneinander abhängig. Nach dem I. Hauptsatz verschwinden im Exponenten der Gleichung (4) die Glieder erster Ordnung. Entwickelt man die Fluktuation der Inneren Energie als Funktion der Fluktuationen $\Delta S$ und $\Delta V$ in eine Reihe und führt zur Darstellung der Koeffizienten die Fluktuationen der Temperatur und des Volumens ein, so ergibt sich aus (4) (vgl. 2.4.1.)

$$W = e^{\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}} . \tag{5}$$

In dieser Beziehung kann man zwei Schwankungsgrößen als unabhängige Variablen auffassen. Wählt man hierfür z. B. $\Delta P$ und $\Delta S$, so sind die anderen beiden Schwankungen durch

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S \tag{6}$$

und

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S \tag{7}$$

bestimmt. Betrachtet man dagegen $\Delta V$ und $\Delta T$ als unabhängige Variablen, so sind $\Delta P$ und $\Delta S$ gemäß

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T \tag{8}$$

und

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T \tag{9}$$

festgelegt. Durch Einsetzen der Beziehungen (6) bis (9) in (5) erhält man für die statistischen Gewichte $W(\Delta P, \Delta S)$ bzw. $W(\Delta V, \Delta T)$ zweidimensionale Gaussche Normalverteilungen. Die Kovarianzen $\overline{\Delta P \Delta S}$ und $\overline{\Delta V \Delta T}$ verschwinden wegen der vorausgesetzten Unabhängigkeit der Fluktuationen (vgl. 1.4.). Vergleicht man die sich ergebenden Dichtefunktionen mit der allgemeinen Form (1.2./8) der Gaussschen Normalverteilung, so folgen die mittleren Fluktuationsquadrate

$$\boxed{\overline{\Delta P^2} = -kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \qquad \overline{\Delta S^2} = kT\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = knC_p}, \tag{10}$$

$$\boxed{\overline{\Delta V^2} = \frac{-kT}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}, \qquad \overline{\Delta T^2} = \frac{kT}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{kT^2}{nC_v}}. \tag{11}$$

Dabei gibt $n = PV/RT = N/N_A$ die Zahl der Kilomol im betrachteten Teilsystem an.

# P Probleme

## 2.4.1. Fluktuation der Entropie und des Druckes

Untersuchen Sie die Fluktuation der Entropie und des Druckes in 1 mm³ Quecksilberdampf, wenn der Temperaturmittelwert 2000 K, der Druckmittelwert 0,01 mbar beträgt.

### Lösung

Aus dem Zuwachs der Freien Enthalpie des Teilsystems und aus der Änderung der Entropie des Gesamtsystems folgt nach (2.4./1) und (2.4./2)

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V = -T\Delta S_g . \tag{1}$$

Dabei bezeichnen $\Delta U$, $\Delta S$, $\Delta V$ die Fluktuationen innerhalb des betrachteten Teilsystems, dagegen $T$ und $P$ die mittleren Gleichgewichtswerte der Temperatur und des Druckes im Gesamtsystem. Für das statistische Gewicht folgt daraus

$$\Delta W = e^{\frac{\Delta S_g}{k}} = e^{-\frac{\Delta U - T\Delta S - P\Delta V}{kT}} . \tag{2}$$

Die Schwankung $\Delta U$ der Inneren Energie läßt sich in eine Reihe

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\Delta S^2 + 2\,\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta S\,\Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Delta V^2\right) \tag{3}$$

entwickeln. Nach dem I. Hauptsatz gilt

$$dU = T dS - P dV . \tag{4}$$

Hieraus folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P . \tag{5}$$

Die Beziehungen (5) in (3) eingesetzt, ergibt

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V + \\ + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta V\right)\Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Delta V\right)\Delta V\right] . \tag{6}$$

Schreiben wir nach der ersten Gleichung (5)

$$\Delta T = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta V \tag{7}$$

und nach der zweiten Gleichung (5)

$$-\Delta P = \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Delta V , \tag{8}$$

so folgt aus (6)

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V + \frac{1}{2}(\Delta T\Delta S - \Delta P\Delta V). \tag{9}$$

Nach (2) und (9) erhalten wir

$$\Delta W = \mathrm{e}^{\frac{\Delta P\Delta V - \Delta T\Delta S}{2kT}}. \tag{10}$$

Die vier Schwankungsgrößen $\Delta T$, $\Delta V$, $\Delta P$, $\Delta S$ sind nicht unabhängig voneinander. Für die Schwankungen $\Delta V$ und $\Delta T$ können wir schreiben

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S, \qquad \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P, \tag{11}$$

womit nur noch die Schwankungen $\Delta P$ und $\Delta S$ als unabhängige Größen auftreten. Im Exponenten des Ausdrucks (10) ergibt sich auf Grund von (11)

$$\Delta P\Delta V - \Delta T\Delta S = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S\right]\Delta P - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P\right]\Delta S. \tag{12}$$

Aus dem Differential der Enthalpie

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P \tag{13}$$

folgt die Beziehung

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial P\,\partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S. \tag{14}$$

Die gemischten Glieder $\Delta S\Delta P$ heben sich daher aus (12) heraus. In Gl. (2.2.5./3) für die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck sind sämtliche Größen auf 1 kmol bezogen. Beachten wir, daß (12) sich auf eine noch zu bestimmende Menge von $n$ kmol bezieht, so haben wir an Stelle von (2.2.5./3) zu schreiben

$$nC_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P}. \tag{15}$$

Dabei bedeutet $C_p$ die molare Wärmekapazität, ist also auf 1 kmol bezogen. Nach Einsetzen von (12) unter Berücksichtigung von (15) erhalten wir in (10)

$$\Delta W = \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P^2 - \frac{1}{2k\,n\,C_p}\Delta S^2\right]. \tag{16}$$

Nach (1.2./8) ergibt die Dichtefunktion

$$\Delta W(x) = \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\beta^2}}$$

eine **Gauß-Verteilung** mit dem mittleren Schwankungsquadrat

$$\overline{x^2} = \beta^2. \tag{17}$$

Aus dem Vergleich von (16) und (17) folgt das mittlere Schwankungsquadrat der Entropie

$$\overline{\Delta S^2} = k n\, C_p. \tag{18}$$

Für das mittlere Schwankungsquadrat des Druckes erhalten wir durch Vergleich mit der GAUSS-Verteilung, die adiabatische Beziehung $P\,V^\varkappa = P_0\,V_0{}^\varkappa$ und die allgemeine Gasgleichung berücksichtigt,

$$\boxed{\overline{\Delta P^2} = k\varkappa \frac{PT}{V} = \varkappa \frac{P^2}{N}}\,. \tag{19}$$

Hierin gibt $N$ die mittlere Zahl der Teilchen in dem betrachteten Volumen von 1 mm³ an. Zahlen eingesetzt, folgt

$$N = nN_\mathrm{A} = 3{,}61 \cdot 10^{10}, \qquad n = 6{,}01 \cdot 10^{-17}.$$

Aus (18) erhalten wir damit, die spezifische Wärmekapazität nach dem Gleichverteilungssatz eingesetzt,

$$\overline{\Delta S^2} = knC_p = kn\,\frac{5R}{2} =$$

$$= 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 6{,}01 \cdot 10^{-17} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8{,}314 \cdot 10^3\,\mathrm{J^2K^{-2}} = 1{,}72 \cdot 10^{-35}\,\mathrm{J^2K^{-2}}. \tag{20}$$

Als Entropiestreuung ergibt sich damit

$$\sqrt{\overline{\Delta S^2}} = 4{,}15 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{JK^{-1}}.$$

(19) liefert, $\varkappa = 5/3$ eingesetzt,

$$\overline{\Delta P^2} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 3{,}61 \cdot 10^{10}}\,\mathrm{mbar^2} = 46{,}2 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{mbar^2}$$

bzw.

$$\sqrt{\overline{\Delta P^2}} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{mbar}.$$

Trotz der geringen Dichte und trotz des kleinen Volumens von 1 mm³, für das die Schwankungen untersucht werden, ergeben sich somit nur geringe Abweichungen von den Mittelwerten.

## 2.4.2. Relative Fluktuation der Temperatur und des Volumens

Berechnen Sie die relative Fluktuation der Temperatur bei einer mittleren Temperatur von 300 K und einem Druck von $10^{-3}$ mbar in einem Volumen von 1 µm³. Wie groß ist unter den gegebenen Verhältnissen die relative Fluktuation des Volumens für die im Mittel in 1 µm³ enthaltene Teilchenzahl?

### Lösung

Das statistische Gewicht einer Fluktuation ergibt sich aus

$$\Delta W = \mathrm{e}^{\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}}\,. \tag{1}$$

Die Entropieschwankung $\Delta S$ und die Druckschwankung $\Delta P$ schreiben wir

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V, \qquad \Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V. \tag{2}$$

Aus dem Differential der Freien Energie erhält man in Verbindung mit dem I. Hauptsatz

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - \mathrm{d}(TS) = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = -P\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T, \tag{3}$$

woraus folgt

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \tag{4}$$

Hieraus ergibt sich

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 F}{\partial V\,\partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \tag{5}$$

Weiter berücksichtigen wir nach (2.2.6./4)

$$nC_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V,$$

wobei zu beachten ist, daß sich die Entropie $S$ nur auf die betrachtete Substanz bezieht. Die beiden letzten Gleichungen in die erste Formel (2) eingesetzt, liefert

$$\Delta S = \frac{nC_v}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V. \tag{6}$$

Damit erhalten wir

$$\Delta P\,\Delta V - \Delta T\,\Delta S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 - \frac{nC_v}{T}\Delta T^2. \tag{7}$$

Als statistisches Gewicht einer Fluktuation $\Delta V, \Delta T$ ergibt sich somit nach (1)

$$W = \mathrm{e}^{\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 - \frac{nC_v}{T}\Delta T^2}{2kT}}. \tag{8}$$

Aus dem Vergleich mit der Dichtefunktion einer GAUSS-Verteilung

$$W(x) = \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\overline{x^2}}} \tag{9}$$

folgt für die mittleren Schwankungsquadrate des Volumens und der Temperatur

$$\overline{\Delta V^2} = -\frac{kT}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}, \qquad \overline{\Delta T^2} = \frac{kT^2}{nC_v}. \tag{10}$$

Hieraus erhalten wir für die relative Schwankung des Volumens unter Berücksichtigung der allgemeinen Gleichung für ideale Gase

$$\sqrt{\overline{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}} = \sqrt{\frac{kT}{PV}} = \frac{1}{\sqrt{N}}, \tag{11}$$

während sich für die relative Schwankung der Temperatur unter Berücksichtigung des Gleichverteilungssatzes

$$\sqrt{\overline{\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2}} = \sqrt{\frac{k}{n C_v}} = \sqrt{\frac{k}{n \frac{5}{2} R}} = \sqrt{\frac{2}{5 N}} \tag{12}$$

ergibt. Die relativen Fluktuationen sind hiernach nur von der Teilchenzahl abhängig. Sie sind um so kleiner, je mehr Teilchen in dem betrachteten Gebiet enthalten sind.
Da bei der vorgegebenen Temperatur von 300 K beim Sauerstoffmolekül die Oszillationsschwingungen noch nicht angeregt sind, ist bei der numerischen Rechnung für die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen $C_v = 2{,}5\ R$ zu setzen. Die mittlere Teilchenzahl $N$ folgt aus

$$N = \frac{P V}{k T} = 24{,}15.$$

Eingesetzt in (11) und (12), ergibt das

$$\sqrt{\overline{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{24{,}15}} = 0{,}203, \qquad \sqrt{\overline{\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2}} = 0{,}129.$$

Die relativ großen Schwankungen sind auf das kleine Bezugsvolumen und den geringen Druck zurückzuführen.

### 2.4.3. Schwankung der Teilchenzahl

Berechnen Sie die Schwankung der Teilchenzahl in 1 $\mu$m³ unter Normalverhältnissen ($T = 273$ K, $P = 1$ atm $= 1{,}033$ at).

**Lösung**

Nach (2.4.2./10) ist die Volumenschwankung

$$\overline{\Delta V^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{1}$$

Wir denken uns das betrachtete Volumen durch eine elastische Wand abgeschlossen und bezeichnen mit $N$ die Zahl der Teilchen innerhalb des abgeschlossenen Bereiches. Durch Division erhalten wir aus (1)

$$\frac{\overline{\Delta V^2}}{N^2} = \overline{\left(\Delta \frac{V}{N}\right)^2} = -\frac{kT}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{2}$$

Die gewählte Schreibweise läßt nicht mehr erkennen, welche der Größen $N$ oder $V$ konstant gehalten und welche variiert wird. Betrachten wir daher die Zahl der Teilchen in einem offenen Volumen, so können wir (2) in der Form

$$\overline{\left(\Delta \frac{V}{N}\right)^2} = \overline{\left(V \Delta \frac{1}{N}\right)^2} = V^2 \frac{\overline{\Delta N^2}}{N^4} = -\frac{kT}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

interpretieren. Unter Berücksichtigung der Beziehungen $N_A k = R, nN_A = N$ folgt hieraus in Verbindung mit der allgemeinen Gleichung für ideale Gase

$$\overline{\Delta N^2} = -\frac{N^2 kT}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{N^2 kT}{n\,RT} = N. \tag{3}$$

Daraus ergibt sich für die gesuchte Fluktuation

$$\sqrt{\overline{\Delta N^2}} = \sqrt{N} \tag{4}$$

bzw. für die mittlere relative Schwankung

$$\sqrt{\overline{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2}} = \frac{\sqrt{\overline{\Delta N^2}}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{5}$$

Die Schwankung der Teilchenzahl ist hiernach gleich der Wurzel aus der Teilchenzahl, die relative Schwankung gleich dem Kehrwert der Wurzel.
Im vorliegenden Fall errechnen wir $N = 2{,}69 \cdot 10^7$. Damit erhalten wir für die Schwankung aus (4)

$$\sqrt{\overline{\Delta N^2}} = \sqrt{N} = 5180$$

und für die relative Schwankung aus (5)

$$\sqrt{\overline{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}} = 0{,}19 \cdot 10^{-3} = 0{,}19‰.$$

## 2.4.4. Korrelation der Fluktuationen

Berechnen Sie den Korrelationskoeffizienten der Temperatur- und Volumenfluktuation für Helium bei Normalverhältnissen.

### Lösung

Die beiden Korrelationskoeffizienten sind nach 1.4. definiert

$$r_{\Delta T,\Delta V} = \frac{\overline{\Delta T\,\Delta V}}{\sqrt{\overline{\Delta T^2}\;\overline{\Delta V^2}}}, \qquad r_{\Delta T,\Delta P} = \frac{\overline{\Delta T\,\Delta P}}{\sqrt{\overline{\Delta T^2}\;\overline{\Delta P^2}}}. \tag{1}$$

Den Mittelwert $\overline{\Delta T\,\Delta V}$ berechnen wir gemäß

$$\overline{\Delta T\,\Delta V} = \int \Delta T\,\Delta V\; W(\Delta T, \Delta V)\,\mathrm{d}\Delta T\,\mathrm{d}\Delta V. \tag{2}$$

Setzen wir die Wahrscheinlichkeit entsprechend (2.4.2./8) ein, so folgt

$$\overline{\Delta T\,\Delta V} \sim \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \Delta T\,\Delta V \exp\left[\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 - \frac{nC_v}{T}\Delta T^2}{2kT}\right]\mathrm{d}\Delta T\,\mathrm{d}\Delta V. \tag{3}$$

Dieses Integral kann in zwei Faktoren zerlegt werden, die sich unabhängig voneinander integrieren lassen:

$$\overline{\Delta T \Delta V} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta V \exp\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2\right] \mathrm{d}\Delta V \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta T \exp\left(-\frac{nC_v}{T}\Delta T^2\right) \mathrm{d}\Delta T. \quad (4)$$

Das erste Integral ergibt den Mittelwert der Volumenfluktuation, das zweite den Mittelwert der Temperaturfluktuation. Beide Mittelwerte müssen verschwinden. Somit erhalten wir

$$\overline{\Delta T \Delta V} = 0. \quad (5)$$

Die mittleren Schwankungsquadrate $\overline{\Delta T^2}$ und $\overline{\Delta V^2}$ sind nach (2.4.2./10) von Null verschieden. Für den gesuchten Korrelationskoeffizienten folgt daher

$$r_{\Delta T, \Delta V} = 0. \quad (6)$$

Die Fluktuationen der Temperatur und des Volumens sind unkorreliert.
Zur Berechnung des Korrelationskoeffizienten $r_{\Delta T, \Delta P}$ bilden wir

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T \quad (7)$$

und erhalten

$$\overline{\Delta P \Delta T} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta V \Delta T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \overline{\Delta T^2}. \quad (8)$$

Der erste Summand verschwindet wegen der nach (5) bestehenden Unkorreliertheit zwischen Volumen- und Temperaturfluktuation. Für die Quadrate der Temperatur- und Volumenfluktuation gilt

$$\overline{\Delta T^2} = \frac{kT^2}{nC_v} \quad (2.4.2./10), \qquad \overline{\Delta P^2} = \varkappa \frac{kPT}{V}. \quad (2.4.1./19)$$

Aus (8) folgt damit

$$\overline{\Delta P \Delta T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \frac{kT^2}{nC_v} = k\frac{R}{C_v}\frac{T^2}{V} \quad (9)$$

und für den Korrelationskoeffizienten der Druck- und Temperaturschwankung

$$r_{\Delta T, \Delta P} = \sqrt{\frac{R}{C_p}}. \quad (10)$$

Die Korrelation der beiden Fluktuationen hängt hiernach von der spezifischen Wärmekapazität, d. h. von der Zahl der Freiheitsgrade des betreffenden Gases ab. Für einatomige Gase gilt nach dem Gleichverteilungssatz $C_p = 5/2\,R$, woraus sich als Korrelationskoeffizient der Druck- und Temperaturfluktuation

$$r_{\Delta T, \Delta P} = \sqrt{\frac{2}{5}} = 0{,}63, \quad (11)$$

d. h. eine starke Koppelung beider Größen ergibt.

### 2.4.5. Thermodynamische Fluktuationen eines Drehspiegels

Beobachtet werden die Fluktuationsschwingungen eines Drehspiegels mit dem Trägheitsmoment $J = 3{,}7 \cdot 10^{-14}$ kg m². Die Temperatur beträgt 300 K, für die Zeitdauer einer vollen Periode werden $\tau = 392{,}7$ s gemessen. Aus der Registrierkurve des Auslenkwinkels $\varphi$ ergibt sich ein mittlerer Schwankungswert $\sqrt{\overline{\varphi^2}} = 1{,}20°$. Berechnen Sie daraus die BOLTZMANN-Konstante $k$ und die AVOGADROsche Zahl $N_A$.

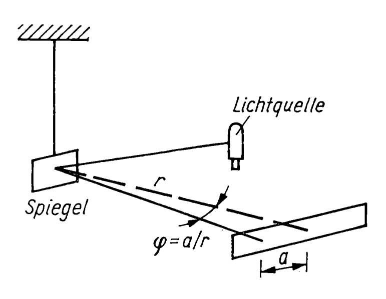



Bild 23. Nullpunktschwankungen eines Drehspiegels.

**Lösung**

Zur Auslenkung des Spiegels um den Winkel $\varphi$ ist das Drehmoment

$$M = -D\varphi \tag{1}$$

erforderlich. $D$ gibt die Winkelrichtgröße an. Aus der Drehmomentengleichung

$$M = J\ddot{\varphi} \tag{2}$$

folgt durch Vergleich von (1) und (2) die Differentialgleichung

$$J\ddot{\varphi} + D\varphi = 0 \tag{3}$$

mit der Lösung

$$\varphi(t) = \varphi_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}. \tag{4}$$

Für die Eigenfrequenz $\omega$ erhält man

$$\omega = \frac{2\pi}{\tau} = \sqrt{\frac{D}{J}}, \tag{5}$$

woraus sich für die Richtgröße die Beziehung

$$D = \frac{4\pi^2}{\tau^2} J \tag{6}$$

ergibt (vgl. Bild 23).

Wir berechnen die Energie zur Auslenkung des Spiegels um den Winkel $\varphi$ und erhalten auf Grund der Formel

$$M = -\frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial \varphi} \tag{7}$$

für die potentielle Energie der Drehschwingungen

$$E_{\text{pot}} = -\int\limits_0^{\varphi} M \, \mathrm{d}\varphi = \int\limits_0^{\varphi} D\varphi \, \mathrm{d}\varphi = \frac{D\varphi^2}{2} = \frac{2\pi^2}{\tau^2} J\varphi^2. \tag{8}$$

Nach dem GIBBSschen Energieverteilungsgesetz ergibt sich damit für das statistische Gewicht einer Fluktuationsauslenkung

$$\Delta W(\varphi) = \mathrm{e}^{-\frac{2\pi J\varphi^2}{\tau^2 kT}}. \tag{9}$$

Durch Vergleich mit der GAUSSschen Normalverteilung folgt

$$\overline{\varphi^2} = \frac{\tau^3\, kT}{4\pi^2 J} = \frac{kT}{D}. \tag{10}$$

Die BOLTZMANN-Konstante $k$ ist hiernach durch Messung der Größen $\overline{\varphi^2}, D, T$ zu bestimmen:

$$k = \frac{D\overline{\varphi^2}}{T} = \frac{4\pi^2}{\tau^2}\frac{J\overline{\varphi^2}}{T}. \tag{11}$$

Setzen wir die gemessenen Größen ein, so erhalten wir

$$k = \frac{4 \cdot 3{,}14^2 \cdot 3{,}7 \cdot 10^{-14}}{392{,}7^2 \cdot 300} \left(\frac{1{,}20 \cdot 3{,}14}{180}\right)^2 \mathrm{JK}^{-1} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\, \mathrm{JK}^{-1}. \tag{12}$$

Hieraus folgt für die AVOGADROsche Zahl

$$N_{\mathrm{A}} = \frac{R}{k} = \frac{8{,}314 \cdot 10^3}{1{,}38 \cdot 10^{-23}}\, \mathrm{kmol}^{-1} = 6{,}02 \cdot 10^{26}\, \mathrm{kmol}^{-1}. \tag{13}$$

### 2.4.6. Empfindlichkeit eines Galvanometers

Ein Spiegelgalvanometer (vgl. Bild 24) mit dem Innenwiderstand $R = 100\ \mathrm{k\Omega}$ stelle sich in der Zeit $t = 10$ s aperiodisch auf seinen Endausschlag ein. Von der dem Meßgerät in der Einstellzeit $t$ zugeführten elektrischen Energie werden bei der Spulendrehung $p = 20\%$ gegen die rücktreibende Federspannung als potentielle Energie aufgewandt. Es werde vorausgesetzt, daß der noch einwandfrei meßbare Strom $I_{\min}$ die infolge thermischer Fluktuationsbewegungen hervorgerufenen Zeigerschwankungen um mindestens das Fünffache übertreffen soll. Berechnen Sie unter dieser Voraussetzung den nachweisbaren Minimalstrom. Die Temperatur betrage 300 K.

**Lösung**

Das Meßgerät nimmt während der Einstellzeit $t$ die Energie

$$E = tUI = tRI^2 \tag{1}$$

auf. Die potentielle Energie $E_{\mathrm{pot}}$ infolge des aufzuwendenden Drehmomentes bei der Auslenkung des Zeigers ist proportional dem Quadrat des Auslenkwinkels $\pi$. Dieser verändert sich linear mit

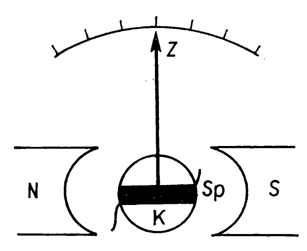



Bild 24. Galvanometer.
Sp Spulenwicklung, Z Zeiger.

der Stromstärke $I$. Für die potentielle Energie ergibt sich damit ebenso wie für die Gesamtenergie $E$ eine Abhängigkeit vom Quadrat der Stromstärke. Auf Grund des Zusammenhanges zwischen der Gesamtenergie $E$ und der Spannarbeit $E_{\mathrm{pot}}$ erhalten wir

$$E_{\mathrm{pot}} = pE = ptRI^2. \tag{2}$$

Die thermischen Schwankungen erfolgen mit einer mittleren Energie

$$\overline{E_{\mathrm{th}}} = \frac{kT}{2}. \tag{3}$$

Sie führen auf der Anzeigeskale des Meßgerätes zu Ausschlägen, die Strömen der Stärke $\Delta I$ entsprechen. Für diese gilt nach (2) und (3)

$$ptR\,\overline{\Delta I^2} = \overline{E_{\mathrm{th}}} = \frac{kT}{2}. \tag{4}$$

Soll der fließende Strom den Mittelwert der thermischen Schwankungen um das $n$-fache übertreffen, so muß nach (4) gelten

$$I = n\sqrt{\overline{\Delta I^2}} = n\sqrt{\frac{kT}{2ptR}}. \tag{5}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt

$$I = 5\sqrt{\frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300}{2\cdot 0{,}20\cdot 10\cdot 100\cdot 10^3}}\ \mathrm{A} = 5{,}1\cdot 10^{-13}\ \mathrm{A}.$$

Infolge thermischer Fluktuationsbewegungen sind elektrische Ströme unterhalb der Stärke $5\cdot 10^{-13}$ A mit dem vorliegenden Spiegelgalvanometer nicht mehr einwandfrei nachweisbar.



## Aufgaben

A 2.4.1. Wie groß sind die mittleren Fluktuationen der Temperatur, des Druckes und der Entropie in Wasserstoff von 600 K Temperatur bei $10^{-2}$ mbar Druck, bezogen auf ein Volumen von 1 $\mu m^3$?

A 2.4.2. Wie groß ist die mittlere Fluktuation der Freien Enthalpie in 1 $mm^3$ Helium bei einem Druck von $10^{-4}$ mbar und einer Temperatur von 300 K?

A 2.4.3. Berechnen Sie die mittlere Teilchenzahl in 1 $\mu m^3$ für ein ideales Gas bei 500 K und 1 mbar Druck. Wie groß ist die Schwankung der Teilchenzahl für dieses Volumen?

A 2.4.4. Wie stark muß ein ideales einatomiges Gas von 300 K evakuiert werden, um für das Volumen $\Delta V = 1\ mm^3$ eine Varianz des Druckes von 1% des Mittelwertes zu erhalten?

A 2.4.5. 0,1 mg eines Wirkstoffes mit der relativen Molekülmasse $M_r = 600$ sind in 1 $m^3$ Wasser gelöst. Es werden Dosen von 1 $mm^3$ entnommen. Wie groß ist die relative Fluktuation des Wirkstoffes in einer Probe? Berechnen Sie den Anteil der Proben mit einem Wirkstoffgehalt von mehr als 0,01% der durchschnittlichen Menge. Wie groß ist die relative Schwankung des Lösungsdruckes bei 300 K?

A 2.4.6. 0,001 mg Quecksilber werden in ein Volumen von einem Liter verdampft. Berechnen Sie, welche mittlere Fluktuation der Partialdruck des Quecksilbers bei einer Temperatur von 300 K, bezogen auf ein Volumen von 1 $mm^3$, erfährt. Wie groß ist die relative Fluktuation? Die relative Atommasse des Quecksilbers beträgt 200,6.

A 2.4.7.* Bestimmen Sie den Korrelationskoeffizienten der Entropie- und Druckfluktuation.

A 2.4.8.* Berechnen Sie den Korrelationskoeffizienten der Temperatur- und Entropiefluktuation für He, $H_2$, $CO_2$ bei mittleren und hohen Temperaturen.

A 2.4.9. Es ist der Korrelationskoeffizient der Entropie- und Volumenfluktuation für He, $H_2$, $CO_2$ bei mittleren und hohen Temperaturen zu bestimmen.

A 2.4.10. Berechnen Sie die Fluktuation der Inneren Energie für Helium von 1000 K Temperatur und $10^{-3}$ mbar Druck, bezogen auf ein Volumen von 1 $mm^3$.

A 2.4.11. Wie groß ist die Streuung $\sqrt{\overline{\varphi^2}}$ der Fluktuationsauslenkung eines mathematischen Pendels im Erdschwerefeld ($g = 9{,}81\ ms^{-2}$). Das Pendel hat eine Länge von 2 cm, seine Masse beträgt 20 mg. $T = 300$ K.

A 2.4.12. Wie groß müßte die Federkonstante $D$ einer Feder sein, wenn die Varianz der Fluktuationsauslenkung $x$ eine Größe von einem Millimeter erreichen soll? Die Temperatur betrage 500 K.

A 2.4.13. Berechnen Sie die Empfindlichkeitsgrenze eines Galvanometers mit dem Innenwiderstand $R = 10\ k\Omega$, das sich in der Zeit $t = 5$ s aperiodisch auf seinen Endausschlag einstellt. Von der zugeführten elektrischen Energie werden im Verlauf der Einstellzeit 87,5% in Wärme umgewandelt. Für die Temperatur sind 300 K zu setzen. Die Wahrscheinlichkeit einer Fehlinterpretation sei kleiner als 0,27%, wobei für die thermischen Schwankungen eine Gaussssche Verteilung angenommen wird.

A 2.4.14.* Wie groß ist die Fluktuation der kartesischen Geschwindigkeitskomponenten für Wasserstoff bei 300 K?

## 2.5. Das statistische Modell des idealen Gases

### E Einführung

Die Moleküle des idealen Gases werden modellmäßig durch ausdehnungslose Massenpunkte repräsentiert. Zwischen diesen finden wegen der fehlenden Ausdehnung keine Zusammenstöße statt. Dagegen erfolgen Stöße an die Behälterwände. Hieraus läßt sich ein Modell des Druckes in idealen Gasen ableiten.
Zwischen den ausdehnungslosen Massenpunkten bestehen keine Wechselwirkungen, d. h. weder anziehende noch abstoßende Kräfte. Die Geschwindigkeit der Teilchen kann im allgemeinen gleich einem Mittelwert gesetzt werden.

### P Probleme

### 2.5.1. Statistisches Modell des Gasdruckes

Zur Ableitung des Gasdruckes wird das Modell eines Gases betrachtet, dessen Teilchen die folgende Geschwindigkeitsverteilung besitzen: Je ein Drittel aller Moleküle bewegt sich parallel zur $x$-, $y$-, $z$-Achse, je die Hälfte von diesen in Richtung der positiven und der negativen Achsen. Der Geschwindigkeitsbetrag sei einheitlich gleich $v$. Berechnen Sie nach diesem Modell den Gasdruck für 2 kmol Wasserstoff in einem Volumen $V = 100\ \mathrm{m}^3$, wenn die Geschwindigkeit der Teilchen $v = 2$ km/s beträgt.

**Lösung**

Entsprechend den angenommenen Bewegungsrichtungen stößt jedes Teilchen senkrecht auf die Trennwand. Beim Stoß kehrt das Molekül seine Bewegungsrichtung um. Es erfolgt somit eine Impulsänderung

$$\Delta \mathfrak{p} = -2\mathfrak{p} = -2\mu \mathfrak{v}. \tag{1}$$

$\mu$ bezeichnet die Masse des Moleküls. Nach dem Prinzip actio = reactio wird gleichzeitig mit der Reflexion des Teilchens ein der Bewegungsumkehrung entgegengerichteter Impuls auf die Wand übertragen.
Zur Untersuchung des Druckes $P$ betrachten wir auf der Behälterwand eine Fläche der Größe 1 m². Erfolgen innerhalb des Zeitraumes $\Delta t$ auf diese Fläche $\Delta \nu$ Stöße, so ergibt sich nach dem zweiten Newtonschen Axiom der Mechanik für die ausgeübte Kraft je m²

$$\mathfrak{F} = \frac{\mathfrak{p}_g}{\Delta t} = \frac{\Delta \nu \cdot 2\mu \mathfrak{v}}{\Delta t} \qquad (\mathfrak{p}_g \text{ Gesamtimpuls}). \tag{2}$$

Der Druck ist somit gleich

$$\frac{|\mathfrak{F}|}{1} = P = \frac{\Delta \nu}{\Delta t}\, 2\mu v. \tag{3}$$

In einem Kubikmeter Gas seien $N_0$ Moleküle enthalten. Davon bewegen sich $N_0/6$ in Richtung auf die Trennwand. Im Verlauf eines hinreichend kleinen Zeitraumes $\Delta t$ stoßen alle diejenigen Teilchen auf die betrachtete Fläche, die sich auf sie zu bewegen und einen Abstand

$$\Delta x \leqq \Delta x_{\text{max}} = v \Delta t \tag{4}$$

haben (vgl. Bild 25). Für die Anzahl $\Delta \nu$ dieser Teilchen erhält man

$$\Delta \nu = \frac{N_0}{6} \Delta x_{\text{max}} = \frac{N_0 v \Delta t}{6}. \tag{5}$$

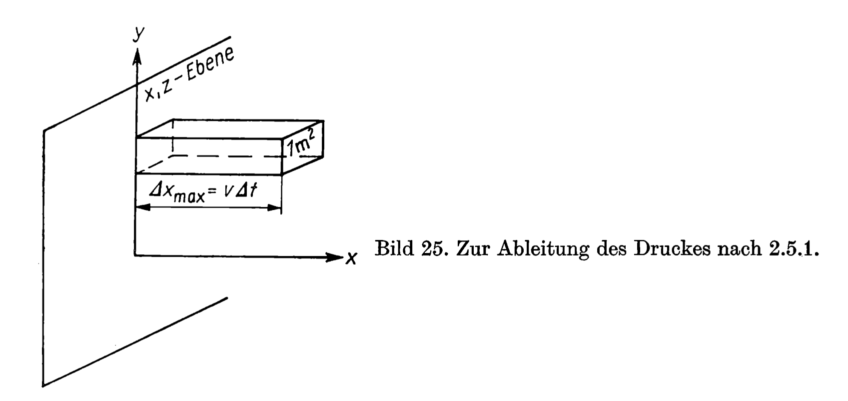



Bild 25. Zur Ableitung des Druckes nach 2.5.1.

In dem Volumen $V$ sind $n$ kmol $H_2$ enthalten. Somit folgt für die Zahl $N_0$ der Teilchen je Kubikmeter

$$N_0 = \frac{n N_A}{V}. \tag{6}$$

(5) und (6) in (3) eingesetzt, liefert als Gasdruck

$$P = \frac{n N_A \mu v^2}{3V} = \frac{n M_r v^2}{3V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}, \tag{7}$$

wobei $M_r$ die relative Molekülmasse bezeichnet. Zahlen eingesetzt, ergibt

$$P = \frac{2 \cdot 2{,}016 \cdot (2 \cdot 10^3)^2}{3 \cdot 100} \text{ N m}^{-2} = \frac{2 \cdot 2{,}016 \cdot (2 \cdot 10^3)^2}{3 \cdot 100 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4} \text{ at} = 0{,}548 \text{ at}.$$

## 2.5.2. Bestimmung des Lagrangeschen Multiplikators $\beta$ in (2.1./27)

Nach dem Gibbsschen Energieverteilungsgesetz gilt für die Belegung einer Zelle die Formel

$$N_i = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_i}}. \tag{2.1./27}$$

Weisen Sie aus dem statistischen Modell des idealen Gases nach, daß der LAGRANGEsche Multiplikator die Bedeutung

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

hat und berechnen Sie mit Hilfe der LOSCHMIDTschen Zahl und der Gaskonstanten die **Boltzmann-Konstante.**

**Lösung**

Nach dem statistischen Modell des idealen Gases ergibt sich für den Gasdruck

$$P = \frac{nN_A\mu v^2}{3V}. \qquad (2.5.1./7)$$

Hieraus folgt unter Anwendung der allgemeinen Gasgleichung durch Auflösen nach dem Quadrat der Teilchengeschwindigkeit

$$v^2 = \frac{3PV}{nN_A\mu} = \frac{3RT}{N_A\mu}. \qquad (1)$$

Für die kinetische Energie von $n$ kmol eines einatomigen Gases erhält man daraus

$$E_{kin} = nN_A\frac{\mu v^2}{2} = \frac{3}{2}nRT. \qquad (2)$$

Nach dem Gleichverteilungssatz

$$E_{kin} = \frac{1}{2\beta}fN \qquad (2.2./2)$$

beträgt die Innere Energie einatomiger idealer Gase, $f = 3$ und $N = nN_A$ gesetzt,

$$E_{kin} = \frac{3}{2}\frac{nN_A}{\beta}. \qquad (3)$$

Aus dem Vergleich der Werte (2) und (3) ergibt sich

$$\frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}\frac{nN_A}{\beta} \quad \text{bzw.} \quad \beta = \frac{N_A}{RT}.$$

Setzt man daher

$$\beta = \frac{1}{kT}, \qquad (2.1./25)$$

so erhält man für die BOLTZMANN-Konstante $k$ den Wert

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}314 \cdot 10^3 \text{ J kmol}^{-1}\text{ K}^{-1}}{6{,}02 \cdot 10^{26}\text{ kmol}^{-1}} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\text{ J K}^{-1}. \qquad (4)$$

## 2.5.3.* Statistisches Modell des idealen Gases unter Berücksichtigung der Boltzmann-Verteilung

Wasserstoff steht unter einem Druck von 2 at, die Temperatur beträgt 300 K. Stellen Sie unter Berücksichtigung der BOLTZMANNschen Geschwindigkeitsverteilung eine Formel für den Gasdruck auf und berechnen Sie, wieviel Stöße in einer Sekunde auf ein Stück der Trennwand von 10 cm² Fläche erfolgen. Wie groß ist im Mittel die Zeit zwischen zwei Stößen?

### Lösung

Wir setzen weiterhin voraus, daß zwischen den ausdehnungslosen Molekülen des idealen Gases keine Zusammenstöße stattfinden. Dagegen berücksichtigen wir die Verteilung der Geschwindigkeit über alle Richtungen und Beträge. Auf der Trennwand betrachten wir ein Flächenstück

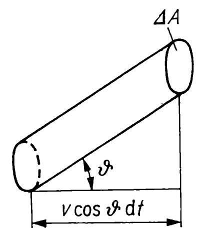



Bild 26. Zur Ableitung des Druckes nach 2.5.3.

der Größe $\Delta A$ und bestimmen die Zahl der Teilchen, die während der Zeit $\mathrm{d}t$ mit den Geschwindigkeiten $v \cdots v + \mathrm{d}v$ unter dem Einfallswinkel $\vartheta \cdots \vartheta + \mathrm{d}\vartheta$ auftreffen. Diese sind in einem Zylinder mit dem Volumen

$$\mathrm{d}V = \Delta A\, v \cos\vartheta\, \mathrm{d}t \tag{1}$$

enthalten (vgl. Bild 26). Von den in einem Kubikmeter befindlichen Teilchen bewegen sich vgl. Problem 2.1.2.)

$$\mathrm{d}N_0 = C \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta \tag{2}$$

unter einem Winkel zwischen $\vartheta$ und $\vartheta + \mathrm{d}\vartheta$ gegen die Trennebene. Die Größe $C$ ergibt sich aus

$$\int\limits_{\text{Gasvolumen}} \mathrm{d}N_0 = N_0 \qquad \text{bzw.} \qquad C \int\limits_0^\pi \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta = N_0, \tag{3}$$

woraus folgt

$$\mathrm{d}N_0 = \frac{N_0 \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta}{\int\limits_0^\pi \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta} = \frac{N_0}{2} \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta. \tag{4}$$

Berücksichtigt man die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung der Geschwindigkeiten, so erhält man für die Zahl $\mathrm{d}\nu$ der Teilchen, die mit einer Geschwindigkeit zwischen $v$ und $v + \mathrm{d}v$ unter einem

Einfallswinkel zwischen $\vartheta$ und $\vartheta + \mathrm{d}\vartheta$ auf das Flächenstück $\Delta A$ stoßen, nach (1) und (4)

$$\mathrm{d}\nu = \mathrm{d}V\, \mathrm{d}N_0 f(v)\, \mathrm{d}v = \frac{N_0}{2} \Delta A f(v) v \sin\vartheta \cos\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}v\, \mathrm{d}t. \tag{5}$$

$f(v)$ gibt darin die Verteilungsfunktion an.
Bei jedem Stoß wird auf die Trennwand der Impuls

$$p_g = 2\mu v \cos\vartheta \tag{6}$$

übertragen. Daraus ergibt sich für die Kraftwirkung auf die Fläche $\Delta A$

$$\mathrm{d}F = p_g \frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}t} = N_0 \mu \Delta A \cos^2\vartheta \sin\vartheta v^2 f(v)\, \mathrm{d}v\, \mathrm{d}\vartheta. \tag{7}$$

Die gesamte auf das Flächenstück $\Delta A$ wirksame Kraft erhält man durch Integration über alle Einfallswinkel $\vartheta$ und alle Geschwindigkeiten $v$. Hieraus folgt der Druck, indem man durch die Flächengröße $\Delta A$ dividiert:

$$P = N_0 \mu \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \cos^2\vartheta \sin\vartheta f(v) v^2\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}v. \tag{8}$$

Für das innere Integral in (8) erhält man

$$\int_0^{\pi/2} \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta = \frac{1}{3}; \tag{9}$$

während das äußere Integral

$$\int_0^\infty v^2 f(v)\, \mathrm{d}v = \overline{v^2} \tag{10}$$

liefert. Das die BOLTZMANNsche Geschwindigkeitsverteilung berücksichtigende statistische Modell ergibt somit für den Druck die Beziehung

$$\boxed{P = \frac{N_0 \mu \overline{v^2}}{3} = N_0 k T = \frac{2}{3} \frac{E}{V}}. \tag{11}$$

Setzt man für die Zahl der Teilchen je m³ $N_0 = n N_A / V$, so folgt auf Grund des Zusammenhanges $N_A k = R$ aus (11)

$$P = \frac{N_0 \mu \overline{v^2}}{3} = \frac{nRT}{V}. \tag{12}$$

Zur Berechnung der mittleren Stoßzahl $\nu$ hat man (5) zu integrieren. Dabei erhält man für die Zahl der Stöße im Zeitraum $\mathrm{d}t = 1\,\mathrm{s}$

$$\nu = \frac{N_0}{2} \Delta A \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \sin\vartheta \cos\vartheta f(v) v\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}v. \tag{13}$$

Für die auszuwertenden Integrale ergibt sich

$$\int_0^{\pi/2} \sin\vartheta \cos\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta = \frac{1}{2}, \tag{14}$$

$$\int_0^{\infty} v f(v) \, \mathrm{d}v = \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}. \tag{15}$$

Somit beträgt die Zahl der Stöße in der Zeiteinheit

$$\nu = \frac{N_0}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \Delta A = \frac{nN_A}{V} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_r}} \Delta A, \tag{16}$$

wobei $M_r$ die relative Molekülmasse, $n$ die Zahl der Kilomol im Volumen $V$ angibt. Berücksichtigt man die Gleichung des idealen Gases, so kann man an Stelle von (16) die Stoßzahl auch in der Form

$$\nu = \frac{P}{kT} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_r}} \Delta A = P \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M_r kT}} \Delta A \tag{17}$$

darstellen. Zahlen eingesetzt, folgt für die Zahl der Stöße auf die Fläche $\Delta A = 10 \text{ cm}^2$

$$\nu = 2 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{6{,}02 \cdot 10^{26}}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 2{,}016 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}} \, 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 2{,}1 \cdot 10^{25} \text{ s}^{-1}.$$

Als mittlerer Zeitabstand zwischen zwei Stößen auf die Fläche $\Delta A$ folgt daraus

$$\frac{1}{\nu} = 4{,}8 \cdot 10^{-26} \text{ s}.$$

## A Aufgaben

A 2.5.1. Berechnen Sie die Stoßzahl von $H_2$-Molekülen auf $1 \text{ m}^2$ Begrenzungsfläche bei einem Druck von $P = 1$ at und einer Temperatur $T = 300$ K.

A 2.5.2. 1 kmol Helium ist in einem Ballon von 4 m Durchmesser bei einer Temperatur von 300 K eingeschlossen. Berechnen Sie, wie häufig jedes Molekül auf die Trennwand stößt.

A 2.5.3. Wie groß ist für ein Kilomol Gas unter Normalverhältnissen die Zahl der Stöße auf die Flächeneinheit, bei der die Moleküle unter einem Winkel $\vartheta \cdots \vartheta + \mathrm{d}\vartheta$ einfallen?

# 3. Reale Gase

## 3.1. Das van-der-Waalssche Gas

### E Einführung

Das statistische Modell des realen Gases berücksichtigt die zwischen den Molekülen wirksamen **Anziehungs- und Abstoßungskräfte** sowie das **Eigenvolumen** der Moleküle. Nach VAN DER WAALS werden die Moleküle in erster Näherung als starre, nicht verformbare Kugeln angesehen, zwischen denen Anziehungskräfte wirksam sind.
Haben die Gasteilchen im Mittel einen großen Abstand voneinander, so können die zwischen ihnen wirksamen Kräfte unberücksichtigt bleiben. Das Gas wird in diesem Falle allein durch den Druck der Behälterwände an der Expansion gehindert. Dagegen kommt bei kleinem molarem Volumen $V_m$ die wechselseitige Anziehung zur Wirkung. Sie äußert sich vornehmlich an der Begrenzung des Gases. Im Innern heben sich die von den verschiedenen Molekülen ausgehenden Kräfte auf. An der

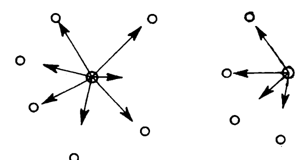


Bild 27a. Anziehungskräfte auf ein Molekül am Rande und im Innern eines realen Gases.

Trennwand wirkt die Anziehungskraft der Gasteilchen dagegen nur von einer Seite (vgl. Bild 27a). Damit wird die Wirkung des äußeren Druckes verstärkt, der ebenfalls gegen die Expansion gerichtet ist. Die zwischen den Molekülen wirksamen Anziehungskräfte führen somit zu einem Zusatzglied $P_Z$ des Druckes (**Kohäsionsdruck**).
Nach dem statistischen Modell des Druckes wird dieser durch stoßende Moleküle hervorgerufen. Die auf ein einzelnes Molekül am Rand des Gasbehälters ausgeübte Anziehungskraft ist proportional der Molekülzahl bzw. entgegengesetzt proportional dem molarem Volumen $V_m$. Andererseits ist der Kohäsionsdruck $P_Z$ proportional der Zahl stoßender Moleküle und damit abermals entgegengesetzt proportional dem

molarem Volumen. Man erhält daher für das Zusatzglied einen Ausdruck der Form

$$P_Z = \frac{a}{V_m^2}. \tag{1}$$

Die Größe $a$ wird nach VAN DER WAALS in erster Näherung als temperaturunabhängige Konstante behandelt.
Infolge des Eigenvolumens der Moleküle muß in der Gasgleichung vom Volumen $V_m$ eine Größe $b$ abgezogen werden. Beim Zusammenstoß zweier starrer Kugeln (vgl. Bild 27b) nähern sich ihre Mittelpunkte bis auf einen Kugeldurchmesser $2\,r_S$. Man

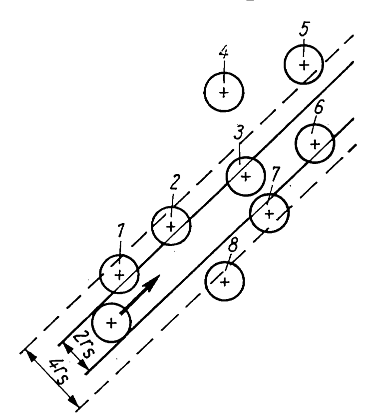



Bild 27b. Wirkungsquerschnitt beim Zusammenstoß gleicher Moleküle. Gestoßen wird jedes Molekül, dessen Mittelpunkt + in der Wirkungssphäre mit dem Durchmesser $4r_S$ liegt (1, 2, 3, 6, 7).

kann sich daher eine der stoßenden Kugeln mit dem wirksamen Stoßdurchmesser $4\,r_S$, die zweite mit dem Durchmesser Null behaftet denken. Daraus ergibt sich beim ersten stoßenden Teilchen ein wirksames Stoßvolumen $\frac{4}{3}\pi\,(2r_S)^3$, das gleich dem achtfachen Eigenvolumen ist, während beim zweiten Teilchen das Stoßvolumen gleich Null ist. Im Mittel ist also das **Stoßvolumen** gleich dem vierfachen Eigenvolumen, d. h., bezogen auf ein Kilomol gilt

$$b = 4N_A \frac{4}{3}\pi r_S^3. \tag{2}$$

Werden die Korrekturglieder (1) und (2) in die allgemeine Gasgleichung eingesetzt, so erhält man für ein Kilomol des realen Gases die

$$\boxed{\text{VAN-DER-WAALSsche Gleichung} \quad \left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT}\,. \tag{3}$$

Enthält ein Gas $n$ kmol Substanz, so gilt zwischen dem gemessenen Volumen $V$ und dem molaren Volumen $V_m$ die Beziehung

$$V_m = \frac{1}{n}\,V. \tag{4}$$

Setzt man (4) in (3) ein, so folgt

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \qquad (5)$$

**Beispiel 17**

Ein Behälter faßt 0,3 kmol eines realen Gases. Die Zustandsgleichung nach VAN DER WAALS lautet daher

$$\left(P + \frac{0{,}09 a}{V^2}\right)(V - 0{,}3 b) = 0{,}3\, RT.$$

Löst man die VAN-DER-WAALSsche Gleichung (3) nach dem Druck auf, so folgt

$$P = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}. \qquad (6)$$

Für hinreichend große Werte der Temperatur $T$ und des molaren Volumens $V_\mathrm{m}$ ist nur das erste Glied in (6) von Bedeutung. Die Isothermen sind in diesem Falle wie beim idealen Gas Hyperbeln. Dagegen zeigt das reale Gas nach (3) deutliche Abweichungen gegen das ideale Gas, wenn sowohl $T$ als auch $V_\mathrm{m}$ kleine Werte annehmen. Um diese Abweichungen zu fixieren, differenziert man (6) nach $V_\mathrm{m}$ und erhält

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T = -\frac{RT}{(V_\mathrm{m} - b)^2} + \frac{2a}{V_\mathrm{m}^3}, \qquad (7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_\mathrm{m}^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_\mathrm{m} - b)^3} - \frac{6a}{V_\mathrm{m}^4}. \qquad (8)$$

Die erste Ableitung (7) verschwindet für

$$RT\, V_\mathrm{m}^3 = 2a(V_\mathrm{m} - b)^2. \qquad (9)$$

Berücksichtigt man zur näherungsweisen Lösung dieser Gleichung, daß es sich bei den Größen $a$ und $b$ um Korrekturglieder handelt, und vernachlässigt das Glied $2ab^2$, so geht (9) in eine quadratische Gleichung mit den Wurzeln

$$V_\mathrm{min} = \frac{a}{RT} - \sqrt{\frac{a^2}{R^2T^2} - \frac{4ab}{RT}}, \quad V_\mathrm{max} = \frac{a}{RT} + \sqrt{\frac{a^2}{R^2T^2} - \frac{4ab}{RT}} \qquad (10)$$

über. Für sehr große Werte $V_\mathrm{m}$ kommt in (7) dem ersten Summanden maßgebliche Bedeutung zu. Der Druck steigt daher mit abnehmendem Volumen, bis sich für $V = V_\mathrm{max}$ ein Maximum mit

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_\mathrm{m}^2}\right)_T < 0 \qquad (11)$$

ergibt. Mit weiter abnehmendem Volumen müßte sich der Druck verringern, bis sich für $V = V_{\min}$ das Minimum mit

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_{\mathrm{m}}}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_{\mathrm{m}}^2}\right)_T > 0 \tag{12}$$

einstellt.

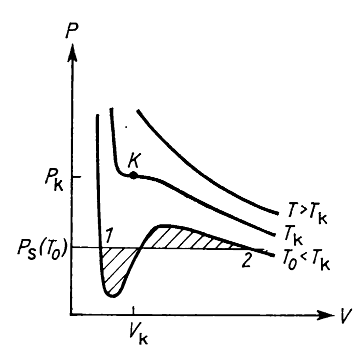



Bild 28. Isothermen eines realen Gases. $K$ kritischer Punkt.

Tatsächlich wird der **labile Zustand** $\left(\frac{\partial P}{\partial V_{\mathrm{m}}}\right)_T > 0$ des Bereiches $V_{\min} < V_{\mathrm{m}} < V_{\max}$ auf der Isotherme nicht durchlaufen, da bereits vorher (Punkt 2 im Bild 28) die Verflüssigung des Gases einsetzt. Es sind dann zwei Phasen vorhanden, die flüssige und die gasförmige. Im **Zweiphasengebiet** bleibt der Druck bei konstanter Temperatur und abnehmendem Volumen bis zur vollständigen Verflüssigung des Gases (Punkt 1 in Bild 28) konstant. Die Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes erfolgt in Abschnitt 3.3. Nach der vollständigen Verflüssigung des Gases steigt der Druck gemäß Bild 28 stark an, wenn das Volumen weiter abnimmt.

Mit wachsenden Werten $T$ rücken die beiden Wurzeln (10) der Gleichung (9) zusammen. Aus (10) entnimmt man

$$V_{\max} - V_{\min} = \frac{2}{RT} \sqrt{a^2 - 4abRT}. \tag{13}$$

Die Grenzkurve ist dadurch gekennzeichnet, daß Maximum und Minimum auf einen Punkt zusammenrücken. Nach (11) und (12) muß für diesen Punkt, der auch als **kritischer Punkt** bezeichnet wird, gelten

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_{\mathrm{m}}}\right)_T = 0 \tag{14}$$

und gleichzeitig

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_{\mathrm{m}}^2}\right)_T \geqq 0 \quad \text{(Minimum)}, \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_{\mathrm{m}}^2}\right)_T \leqq 0 \quad \text{(Maximum)},$$

d. h.,

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = 0. \tag{15}$$

Die **Grenzkurve** ist also durch einen **Wendepunkt mit paralleler Wendetangente** charakterisiert. Aus (14) und (15) in Verbindung mit (7) folgen zur Bestimmung der kritischen Daten $P_k$, $V_k$, $T_k$ die beiden Gleichungen

$$-\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^2} = 0 \quad (16), \qquad \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0. \tag{17}$$

Dazu kommt auf Grund der VAN-DER-WAALSschen Gleichung

$$P_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2}. \tag{18}$$

Die drei Bedingungsgleichungen (16), (17), (18) lassen sich nur erfüllen, wenn außer den beiden VAN-DER-WAALSschen Konstanten $a$ und $b$ auch die Gaskonstante $R$ als Unbekannte aufgefaßt wird. Man erhält

$$\boxed{a = 3P_k V_k^2, \quad b = \frac{V_k}{3}, \quad R = \frac{8}{3}\frac{P_k V_k}{T_k}}. \tag{19}$$

Für jedes reale Gas hat man danach mit einer **individuellen Gaskonstanten** $R$ zu rechnen, die von der **universellen Gaskonstanten** $N_A k$ des idealen Gases abweicht. Die numerische Rechnung ergibt für diese individuellen Gaskonstanten Zahlenwerte, die kleiner sind als die universelle Gaskonstante. Berücksichtigt man, daß die Gaskonstante proportional der Molekülzahl je Kilomol ist, so folgt aus $R < N_A k$, daß im stark komprimierten kritischen Zustand ein Teil der Moleküle zu größeren Komplexen assoziiert ist. Man verwendet daher die aus (19) berechnete individuelle Gaskonstante nur in der Nähe des kritischen Zustandes, während in hinreichender Entfernung davon, wo die Komplexe aufgelöst sind, mit der universellen Gaskonstanten zu rechnen ist.

Allgemein ist bei Anwendung der VAN-DER-WAALSschen Gleichung zu beachten, daß die Korrekturglieder von VAN DER WAALS nur für einen beschränkten Bereich eine gute Annäherung an die Meßwerte ergeben. Veränderte Zustandsgrößen erfordern im allgemeinen auch veränderte Korrekturgrößen.



## Probleme

### 3.1.1. Ableitung der van-der-Waalsschen Konstanten

Die kritische Temperatur, oberhalb der das reale Gas durch keinen noch so starken Druck verflüssigt werden kann, beträgt für Wasserstoff $T_k = 33{,}2$ K. Als kritischer Druck $P_k$, bei dem sich für $T = T_k$ das Gas gerade noch verflüssigt, wird der Wert $P_k = 13{,}2$ at gemessen. Das molare Volumen beträgt im kritischen Zustand des Wasserstoffes $V_k = 0{,}065$ m³. Berechnen

Sie daraus die VAN-DER-WAALSschen Konstanten $a$ und $b$ sowie die individuelle Gaskonstante $R$ des Wasserstoffes im kritischen Zustand. Welcher Druck ergibt sich für das reale Gas bei 300 K Temperatur, wenn das molare Volumen 1 m³ beträgt? Wie groß ist der Druck bei 35 K Temperatur und 0,1 m³ Molvolumen? Vergleichen Sie die erhaltenen Werte mit den entsprechenden Größen des idealen Gases.

**Lösung**

Die VAN-DER-WAALSschen Größen gehen nach (3.1./19) aus den kritischen Daten auf Grund der Beziehungen

$$a = 3P_k V_k^2, \qquad b = \frac{V_k}{3}, \qquad R = \frac{8}{3}\frac{P_k V_k}{T_k} \tag{1}$$

hervor. Wir setzen die vorgegebenen Zahlen ein und erhalten

$$a = 3 \cdot 13{,}2 \cdot 0{,}065^2 \text{ at m}^6 \text{ kmol}^{-2} = 0{,}167 \text{ at m}^6 \text{ kmol}^{-2}, \tag{2}$$

$$b = \frac{1}{3} \cdot 0{,}065 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} = 0{,}022 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}, \tag{3}$$

$$R = \frac{8}{3}\,\frac{13{,}2 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \cdot 0{,}065}{33{,}2} \text{ J kmol}^{-1}\text{ K}^{-1} =$$

$$= 6{,}763 \cdot 10^3 \text{ J kmol}^{-1}\text{ K}^{-1} < N_A k = 8{,}314 \text{ J kmol}^{-1}\text{ K}^{-1}. \tag{4}$$

Zur Berechnung des Druckes bei den vorgegebenen Werten der Temperatur und des Volumens lösen wir die VAN-DER-WAALSsche Gleichung nach $P$ auf und erhalten

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \tag{5}$$

Für $T = 300$ K und $V_m = 1$ m³, d. h. hinreichend weit vom kritischen Zustand entfernt, erhalten wir aus (5) mit $R = N_A k = 8{,}314 \cdot 10^3$ J kmol⁻¹ K⁻¹

$$P = \left(\frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 300}{1 - 0{,}022}\,\frac{1}{9{,}81 \cdot 10^4} - \frac{0{,}167}{1}\right) \text{at} = 25{,}8 \text{ at}.$$

Das ideale Gas zeigt dagegen den Druck

$$P = \frac{RT}{V_m} = \frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 300}{1 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4} \text{ at} = 25{,}4 \text{ at},$$

also nur eine geringe Abweichung.
In der Nähe des kritischen Zustandes für $T = 35$ K, $V_m = 0{,}1$ m³ folgt mit $R = 6{,}763 \times \times 10^3$ J kmol⁻¹ K⁻¹

$$P = \left(\frac{6{,}763 \cdot 10^3 \cdot 35}{0{,}1 - 0{,}022}\,\frac{1}{9{,}81 \cdot 10^4} - \frac{0{,}167}{0{,}1^2}\right) \text{at} = 14{,}2 \text{ at}.$$

Dagegen ergibt die Rechnung für das ideale Gas

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 35}{0{,}1 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}\ \text{at} = 29{,}7\ \text{at},$$

also eine deutliche Abweichung.

## 3.1.2. Kritische Daten eines realen Gases

Für Wasserdampf haben in der Umgebung des kritischen Zustandes die VAN-DER-WAALSschen Korrekturglieder folgende Werte:

$$a = 2{,}03\ \text{at m}^6\ \text{kmol}^{-2}, \qquad b = 0{,}0183\ \text{m}^3\ \text{kmol}^{-1}. \tag{1}$$

Aus Tafel 12 entnimmt man für die individuelle Gaskonstante den Wert

$$R = 0{,}602\ N_A k = 5{,}008 \cdot 10^3\ \text{J kmol}^{-1}\ \text{K}^{-1}. \tag{2}$$

Berechnen Sie daraus die kritischen Daten des Wasserdampfes und vergleichen Sie die angegebenen Werte $a$ und $b$ in der Nähe des kritischen Zustands mit den VAN-DER-WAALSschen Korrekturgliedern nach Tafel 12.

### Lösung

Die Gleichungen (3.1./16) bis (3.1./18) nach $P_k$, $V_k$, $T_k$ aufgelöst, ergibt

$$P_k = \frac{a}{27 b^2} \quad (3), \qquad V_k = 3b \quad (4), \qquad T_k = \frac{8a}{27 R b}. \tag{5}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen erhält man

$$P_k = \frac{2{,}03}{27 \cdot (0{,}0183)^2}\ \text{at} = 225\ \text{at},$$

$$V_k = 3 \cdot 0{,}0183\ \text{m}^3\ \text{kmol}^{-1} = 0{,}055\ \text{m}^3\ \text{kmol}^{-1},$$

$$T_k = \frac{8 \cdot 2{,}03 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}{27 \cdot 5{,}008 \cdot 10^3 \cdot 0{,}0183}\ \text{K} = 643\ \text{K}.$$

Diese errechneten Größen stimmen mit den Meßwerten für die kritischen Zustandsgrößen gut überein. Dagegen wird nach Tafel 12 für die VAN-DER-WAALSschen Korrekturglieder $a$ und $b$ angegeben:

$$a = 5{,}65\ \text{at m}^6\ \text{kmol}^{-2}, \qquad b = 0{,}031\ \text{m}^3\ \text{kmol}^{-1}. \tag{6}$$

Diese Werte geben bei Zimmertemperatur die beste Übereinstimmung mit den Meßergebnissen, wobei $R = N_A k = 8{,}314 \cdot 10^3\ \text{J kmol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ zu setzen ist. Im Unterschied der VAN-DER-WAALSschen Größen (1) und (6) zeigt sich der Näherungscharakter der VAN-DER-WAALSschen Gleichung und der begrenzte Anwendungsbereich bestimmter Korrekturwerte $a$ und $b$. Über größere Bereiche läßt die VAN-DER-WAALSsche Gleichung nur dann gute Übereinstimmung mit dem Experiment erwarten, wenn die Größen $a$, $b$ und $R$ variiert werden.

### 3.1.3. Kohäsionsdruck und Wirkungsquerschnitt

Berechnen Sie aus den VAN-DER-WAALSschen Korrekturgliedern für ein Stickstoffmolekül den Durchmesser $2r_S$ des Wirkungsquerschnittes. Welcher Kohäsionsdruck ergibt sich für Stickstoff bei $T = 400$ K, $P = 2$ at? Die kritischen Daten des Gases sind: $P_k = 34{,}8$ at, $T_k = -147\,°C$, $V_k = 0{,}090$ m³ kmol⁻¹.

**Lösung**

Die Konstante $b$ in der VAN-DER-WAALSschen Gleichung ist gleich dem vierfachen Eigenvolumen

$$b = \frac{16}{3} \pi N_A r_S^3. \qquad (3.1./2)$$

Andererseits ist

$$b = \frac{V_k}{3}. \qquad (3.1./19)$$

Durch Vergleich folgt

$$V_k = 16\pi N_A r_S^3 \qquad (1)$$

und daraus für den gesuchten Durchmesser

$$2r_S = \sqrt[3]{\frac{V_k}{2\pi N_A}}. \qquad (2)$$

Zahlen eingesetzt, ergibt

$$2r_S = \sqrt[3]{\frac{0{,}090}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}}}\ \mathrm{m} = 2{,}9 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}.$$

Für den Kohäsionsdruck infolge der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen gilt die Formel

$$P_Z = \frac{a}{V_m^2}.$$

Die VAN-DER-WAALSsche Konstante $a$ hat den Wert

$$a = 3P_k V_k^2. \qquad (3.1./19)$$

Damit erhalten wir

$$P_Z = \frac{3P_k V_k^2}{V_m^2}. \qquad (3)$$

Das Molvolumen bei der Temperatur $T$ und dem Druck $P$ ergibt sich aus der Gasgleichung. Wir nähern $V_m$ durch die ideale Gasgleichung und erhalten

$$V_m = \frac{RT}{P}. \qquad (4)$$

(4) in (3) eingesetzt, folgt

$$P_Z = \frac{3 P_k V_k^2}{R^2 T^2} P^2, \tag{5}$$

mit den vorgegebenen Zahlen

$$P_Z = \frac{3 \cdot 34{,}8 \cdot 0{,}090^2}{(8{,}317 \cdot 10^3)^2\, 400^2} (2 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4)^2 \text{ at} = 0{,}0029 \text{ at}.$$

Der Kohäsionsdruck erreicht im vorliegenden Falle also gegenüber dem äußeren Druck von 2 at nur die Größenordnung eines Korrekturgliedes.

## 3.1.4. Ausdehnungskoeffizient $\alpha$, Druckkoeffizient $\beta$, Kompressibilität $\varkappa$

Berechnen Sie den isobaren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha$, den isochoren Druckkoeffizienten $\beta$ und die isotherme Kompressibilität $\varkappa$ des Wasserdampfes bei 800 K Temperatur und 10 at Druck. Vergleichen Sie die erhaltenen Werte mit denen des idealen Gases. Dabei ist nach Tafel 12 $a = 5{,}65$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}031$ m$^3$ kmol$^{-1}$ zu setzen.

### Lösung

Die genannten Größen sind allgemein definiert:

$$\alpha = \frac{1}{V} \lim_{\Delta T \to 0} \frac{V(P, T + \Delta T) - V(P, T)}{\Delta T} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{1}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \lim_{\Delta T \to 0} \frac{P(V, T + \Delta T) - P(V, T)}{\Delta T} = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{2}$$

$$\varkappa = -\frac{1}{V} \lim_{\Delta P \to 0} \frac{V(T, P + \Delta P) - V(T, P)}{\Delta P} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{3}$$

Wir stellen die VAN-DER-WAALSsche Gleichung in der Form

$$f = \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) - RT = 0 \tag{4}$$

dar und erhalten

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_P} = \frac{1}{V} \frac{R}{\left(P + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a(V - b)}{V^3}}. \tag{5}$$

Bei hinreichend kleinen Korrekturgrößen kann man unter Anwendung der VAN-DER-WAALSschen Gleichung $PV = RT + bP - \frac{a}{V}$ schreiben, woraus sich ergibt

$$\alpha \approx \frac{R}{RT + bP - \frac{2a}{V}} \approx \frac{1}{T}\left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{PV^2}\right). \tag{5a}$$

Ebenso folgt aus (3) und (4)

$$\varkappa = \frac{1}{V} \frac{V-b}{\left(P + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^3}(V-b)} = \frac{1}{\frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}} \approx \frac{1}{P}\left(1 - \frac{b}{V} + \frac{a}{PV^2}\right). \quad (6)$$

Für den isochoren Druckkoeffizienten $\beta$ ergibt sich unter Verwendung der Formeln (1) und (3)

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{P}\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{\varkappa P} = \frac{R}{P(V-b)} \approx \frac{1}{T}\left(1 + \frac{a}{PV^2}\right). \quad (7)$$

Da $V$ in (5) bis (7) nur in den Korrekturgliedern auftritt, kann diese Größe aus der Gleichung des idealen Gases berechnet werden:

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 800}{10 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}\ \mathrm{m}^3 = 6{,}78\ \mathrm{m}^3.$$

Die vorliegenden Zahlen in (5a), (6) und (7) eingesetzt, folgt damit für die Koeffizienten des realen Gases

$$\alpha = \frac{1}{800}\left(1 - \frac{0{,}031}{6{,}78} + \frac{2 \cdot 5{,}65}{10 \cdot 6{,}78^2}\right)\mathrm{K}^{-1} = 0{,}001275\ \mathrm{K}^{-1},$$

$$\beta = \frac{1}{800}\left(1 + \frac{5{,}65}{10 \cdot 6{,}78^2}\right)\mathrm{K}^{-1} = 0{,}001265\ \mathrm{K}^{-1},$$

$$\varkappa = \frac{1}{100}\left(1 - \frac{0{,}031}{6{,}78} + \frac{5{,}65}{10 \cdot 6{,}78^2}\right)\mathrm{at}^{-1} = 0{,}01008\ \mathrm{at}^{-1}.$$

Gegen das ideale Gas weicht $\alpha$ um 2,0%, $\beta$ um 1,2%, $\varkappa$ um 0,8% ab.

### 3.1.5.* Reduzierte Zustandsgleichung

Sauerstoff, Wasserdampf und Wasserstoff befinden sich im kritischen Zustand. Berechnen Sie für jedes der drei Gase die Zunahme des Druckes, wenn die Temperatur bei konstantem Volumen um 10 K erhöht wird. Die kritischen Daten für die drei Gase sind Tafel 12 zu entnehmen.

**Lösung**

In der VAN-DER-WAALSschen Gleichung (3.1./3) ersetzen wir die Größen $a$, $b$ und $R$ gemäß (3.1./19) durch die kritischen Daten $P_k$, $V_k$, $T_k$. Damit folgt

$$\left(P + \frac{3P_k V_k^2}{V^2}\right)\left(V - \frac{V_k}{3}\right) = \frac{8}{3}\frac{P_k V_k}{T_k} T. \quad (1)$$

Führen wir als neue dimensionslose Größen die reduzierten Zustandsvariablen

$$\boxed{P_r = \frac{P}{P_k}, \qquad V_r = \frac{V}{V_k}, \qquad T_r = \frac{T}{T_k}} \tag{2}$$

ein, so ergibt (1) die reduzierte Zustandsgleichung

$$\boxed{\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r}. \tag{3}$$

Diese nach $P_r$ aufgelöst, folgt

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}. \tag{4}$$

Im kritischen Zustand haben $P_r$, $T_r$ und $V_r$ den Wert 1. Wird die reduzierte Temperatur $T_r$ um $\Delta$ erhöht, während das Volumen konstant bleibt, so folgt aus (4) für $P_r$

$$P_r = \frac{8(1+\Delta)}{3-1} - \frac{3}{1} = 1 + 4\Delta. \tag{5}$$

Die weitere Rechnung ist in Tabelle 23 zusammengestellt.
Wegen des Näherungscharakters der Gleichungen für das reale Gas wird die reduzierte Zustandsgleichung bei Untersuchungen über einen größeren $P,T$-Bereich zweckmäßig für Gase mit physikalisch ähnlichen Eigenschaften angewandt.

Tabelle 23. Rechnung nach der reduzierten Zustandsgleichung

| | $T_k$ in K | $P_k$ in at | $\Delta = 10\,\text{K}/T$ | $P_r = 1 + 4\Delta$ | $P$ in at |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 33,2 | 13,2 | 0,301 | 2,204 | 29,1 |
| $O_2$ | 154,3 | 51,4 | 0,0649 | 1,260 | 64,8 |
| $H_2O$ | 647,3 | 225 | 0,0154 | 1,062 | 238,9 |

**A**

## Aufgaben

A 3.1.1. Wie lautet die VAN-DER-WAALSsche Gleichung für 1 g Helium in der Umgebung des kritischen Zustands? ($P_k = 2{,}34$ at, $V_k = 0{,}058\,\text{m}^3$, $T_k = 5{,}2$ K, $A_{He} = 4{,}003$).

A 3.1.2. Berechnen Sie die individuelle Gaskonstante für $O_2$ und für $N_2$ aus den kritischen Werten ($O_2$: $T_k = 154{,}3$ K, $P_k = 51{,}4$ at, $V_k = 0{,}075\,\text{m}^3\,\text{kmol}^{-1}$; $N_2$: $T_k = 126$ K, $P_k = 34{,}8$ at, $V_k = 0{,}090\,\text{m}^3\,\text{kmol}^{-1}$).

A 3.1.3. In einem Stahlzylinder mit dem Fassungsvermögen 20 l befinden sich 8 kg $CO_2$, dessen Temperatur 320 K beträgt. Wie groß ist der Druck? Die VAN-DER-WAALSschen Größen sind aus $P_k = 75$ at, $T_k = 304$ K, $V_k = 0{,}096\,\text{m}^3\,\text{kmol}^{-1}$ zu berechnen. ($M_{CO_2} = 44$)

A 3.1.4. Eine Stahlflasche von 40 l Fassungsvermögen enthält 20 kg $CO_2$. Berechnen Sie nach der VAN-DER-WAALSschen Gleichung, wie hoch das Gas erwärmt werden darf, wenn die Sicherheitsgrenze bei 200 at liegt. ($a = 3{,}72$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}043$ m$^3$ kmol$^{-1}$.) Wie lautet das Ergebnis, wenn man der Rechnung das ideale Gas zugrunde legt?

A 3.1.5. Berechnen Sie den Kohäsionsdruck des Kohlendioxids für $T = 360$ K, $P = 200$ at.

A 3.1.6. Schätzen Sie den Durchmesser eines $CO_2$-Moleküls nach der VAN-DER-WAALSschen Gleichung ab.

A 3.1.7. Berechnen Sie den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha$, den Druckkoeffizienten $\beta$ und die Kompressibilität $\varkappa$ für He bei 300 K und 50 at. ($a = 0{,}035$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}024$ m$^3$ kmol$^{-1}$.)

A 3.1.8. Wie lauten die Formeln für den Ausdehnungs- und für den Druckkoeffizienten, wenn der Ausdehnungskoeffizient auf das Volumen, der Druckkoeffizient auf den Druck bei 0 °C bezogen werden? Berechnen Sie danach $\alpha$ und $\beta$ mit den Daten der vorangegangenen Aufgabe A 3.1.7.

A 3.1.9.* Untersucht werden zwei Luftgemische. Für ihre VAN-DER-WAALSschen Größen werden die folgenden Werte nach Tabelle 24a ermittelt:

Tabelle 24a. VAN-DER-WAALSsche Größen für zwei Gasgemische

| Bezeichnung | $a$ at m$^6$ kmol$^{-2}$ | $b$ m$^3$ kmol$^{-1}$ |
|---|---|---|
| I | 1,44 | 0,030 |
| II | 1,40 | 0,040 |

Die Gaskonstante ist in beiden Fällen gleich $R = N_A k = 8{,}314 \cdot 10^3$ J kmol$^{-1}$ K$^{-1}$. Berechnen Sie nach der reduzierten Zustandsgleichung die Temperatur der Gase, wenn der Druck 10, 11 bzw. 12 at, das molare Volumen 10 m$^3$ beträgt.

## 3.2. Zustandsgrößen des realen Gases — Kräfte zwischen den Molekülen

### E Einführung

Die Ergebnisse der VAN-DER-WAALSschen Gleichung lassen sich mit den Meßwerten nicht vollständig in Einklang bringen. Nach KAMMERLINGH-ONNES (1901) schreibt man daher zweckmäßiger die Zustandsgleichung in Form der Potenzreihe

$$\boxed{PV = nRT\left(1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + \cdots\right)} \qquad (1)$$

bzw.

$$\boxed{PV = n(RT + B'P + C'P^2 + \cdots)}\,. \tag{2}$$

Dabei besteht der Zusammenhang

$$B' = B, \qquad C' = \frac{C - B^2}{RT}. \tag{2a}$$

Man bezeichnet die Gleichungen (1) und (2) als **Virialform der Zustandsgleichung**, die Koeffizienten $B$, $C$, ..., $B'$, $C'$, ... als **zweiten, dritten, ... Virialkoeffizienten**. In den meisten Fällen reicht es aus, die Entwicklung der Zustandsgleichung bis zum zweiten Virialkoeffizienten vorzunehmen. Die VAN-DER-WAALSsche Gleichung kann als ein Spezialfall der Virialform behandelt werden. Berücksichtigt man nur Korrekturglieder erster Ordnung, so ergibt sich der Zusammenhang

$$\boxed{B = b - \frac{a}{RT}}\,. \tag{3}$$

Zur Berechnung der **Zustandsgrößen des realen Gases** geht man am einfachsten wie beim idealen Gas von der Zustandssumme aus. Die Energie $\varepsilon_i$ der $N$ Gasteilchen in der Phasenzelle $i$ hängt jedoch im Gegensatz zum idealen Gas nicht nur von der Geschwindigkeit der Teilchen ab, sondern wird zusätzlich durch die Wechselwirkung zwischen den Teilchen beeinflußt. Daher hat man zu schreiben

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2\mu}\,(p_{x1i}^2 + \cdots + p_{zNi}^2) + \varepsilon_{\mathrm{W}}(x_{1i}, \ldots, z_{Ni}), \tag{4}$$

wobei $\varepsilon_{\mathrm{W}}$ die **Wechselwirkungsenergie** bezeichnet. Diese ist eine Funktion der Lagekoordinaten.

Für das Phasenintegral $Z$ erhält man aus (4) (vgl. 2.3./5)

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int\limits_{\Gamma'} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}\, \mathrm{d}\Gamma =$$

$$= \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int \mathrm{e}^{-\frac{p_{x1}^2 + \cdots + p_{zN}^2}{2\mu kT}} \times$$

$$\times\, \mathrm{d}p_{x1} \cdots \mathrm{d}p_{zN} \int \cdots \int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{W}}}{kT}}\, \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}z_N. \tag{5}$$

Unter Anwendung der STIRLINGschen Formel

$$N! = \frac{N^N}{\mathrm{e}^N}\sqrt{2\pi N} \approx \frac{N^N}{\mathrm{e}^N}$$

und der Integralbeziehung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2\mu kT}} \, dp = \sqrt{2\pi\mu kT} \tag{2.1.1./9}$$

folgt aus (5) für das Zustandsintegral

$$Z = \frac{e^N}{h^{3N} N^N} \sqrt{2\pi\mu kT}^{3N} \int \cdots \int e^{-\frac{\varepsilon_w}{kT}} \, dx_1 \cdots dz_N. \tag{6}$$

Erweitert man im Zähler und im Nenner mit $V^N$, so läßt sich (6) auch schreiben

$$\boxed{Z = Z_{id} \frac{1}{V^N} \int \cdots \int e^{-\frac{\varepsilon_w}{kT}} \, dx_1 \cdots dz_N}, \tag{7}$$

wobei

$$Z_{id} = \frac{e^N V^N}{h^{3N} N^N} \sqrt{2\pi\mu kT}^N \tag{2.3.4./8}$$

das Zustandsintegral des idealen einatomigen Gases bezeichnet.
Im folgenden kennzeichnet ein mit dem Index id versehener Ausdruck stets die Formelgröße des idealen Gases.
Der Zustandsfaktor im Zustandsintegral (7) hat für ein ideales Gas den Wert Eins.
Für ein reales Gas mit schwacher Wechselwirkung zwischen den Molekülen setzt man

$$\frac{1}{V^N} \int \cdots \int e^{-\frac{\varepsilon_w}{kT}} \, dx_1 \cdots dz_N = 1 - \delta, \tag{8}$$

wobei $\delta$ eine kleine Korrekturgröße darstellt.
Die Freie Energie des realen Gases wird nach (8) gleich

$$\boxed{F = -kT \ln Z = F_{id} - kT \ln (1 - \delta)}.$$

Als Druck ergibt sich

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P_{id} + kT \frac{\partial}{\partial V} \ln (1 - \delta). \tag{9}$$

Durch Vergleich mit der bis zum zweiten Virialkoeffizienten entwickelten Zustandsgleichung (1) folgt

$$\frac{\partial \ln(1 - \delta)}{\partial V} = \frac{n^2 N_A B}{V^2}. \tag{10}$$

Unter Berücksichtigung der für kleine Werte $|\delta| \ll 1$ gültigen Beziehung

$$\ln (1 - \delta) = -\delta$$

erhält man aus (10) durch Integration

$$\delta = \frac{n^2 N_A B}{V}. \tag{11}$$

Die Zustandssumme des realen Gases mit schwacher Wechselwirkung zwischen den Teilchen läßt sich daher in der Form

$$\boxed{Z = Z_{id}\left(1 - \frac{n^2 N_A B}{V}\right)} \tag{12}$$

darstellen. Als Freie Energie des realen Gases ergibt sich daraus

$$\boxed{F = F_{id} + \frac{n^2 RBT}{V}}. \tag{13}$$

Für den zweiten Virialkoeffizienten folgt aus (8) und (12)

$$B = \frac{V\delta}{n^2 N_A} = \frac{V}{n^2 N_A}\left(1 - \frac{1}{V^N}\right)\int \cdots \int e^{-\frac{\varepsilon_W}{kT}}\, dx_1 \cdots dz_N, \tag{14}$$

wofür man auch schreibt

$$\boxed{B = \frac{1}{V^{N-1} n^2 N_A}\int \cdots \int \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_W}{kT}}\right) dx_1 \cdots dz_N}. \tag{15}$$

Im allgemeinen ist die **Wechselwirkung** zwischen zwei Molekülen vernachlässigbar klein. Nur während eines Stoßvorganges rücken die Teilchen für kurze Zeit so dicht zusammen, daß ein merklicher Beitrag zum Zustandsintegral geliefert wird.

Die betrachtete Gasmenge kann als so klein vorausgesetzt werden, daß innerhalb eines kurzen Zeitabschnitts nicht mehr als zwei Gasteilchen einander hinreichend nahe kommen. Da Energie und Entropie additive Größen sind, wird durch diese Voraussetzung die Allgemeingültigkeit der Betrachtungen nicht eingeschränkt. Die abgeleiteten Formeln über die physikalischen Zustandsgrößen des realen Gases gelten also für beliebig große Gasmengen, da man die Beschränkung auf hinreichend kleine Werte $n$ nachträglich wieder fallen lassen, d. h. über sämtliche kleinen Gasmengen summieren kann.

Das wechselwirkende Molekülpaar läßt sich aus den $N$ Molekülen des Gases nach $N(N-1)/2$ verschiedenen Möglichkeiten bilden. Bezeichnet man die beiden aufeinandertreffenden Teilchen durch die Indizes 1 und 2, so erhält man aus (5)

$$B = \frac{N(N-1)}{2\, V^{N-1} n^2 N_A}\int \cdots \int \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{12}}{kT}}\right) dx_1 \cdots dz_2\, dx_3 \cdots dz_N. \tag{16}$$

Die Wechselwirkungsenergie $\varepsilon_{12}$ zwischen dem ersten und dem zweiten Teilchen hängt nur von den Relativkoordinaten

$$x^{-} = x_1 - x_2, \quad y^{-} = y_1 - y_2, \quad z^{-} = z_1 - z_2 \tag{17}$$

ab. Führt man außerdem die Koordinaten

$$x^+ = \frac{x_1 + x_2}{2}, \qquad y^+ = \frac{y_1 + y_2}{2}, \qquad z^+ = \frac{z_1 + z_2}{2} \tag{18}$$

ein, so folgt aus (16)

$$\int \cdots \int \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{12}}{kT}}\right) dx_1 \cdots dz_2 \, dx_3 \cdots dz_N =$$

$$= V^{N-2} \int \cdots \int \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{12}}{kT}}\right) \frac{\partial(x_1, \ldots, z_2)}{\partial(x^-, \ldots, z^+)} \, dx^- \cdots dz^+ . \tag{19}$$

Wegen der aus (17) und (18) sich ergebenden Beziehungen

$$x_1 = \frac{2x^+ + x^-}{2}, \qquad x_2 = \frac{2x^+ - x^-}{2}, \tag{20}$$

erhält man für die Funktionaldeterminante in (19)

$$\frac{\partial(x_1, \ldots, z_2)}{\partial(x^-, \ldots, z^+)} = \begin{vmatrix} 0{,}5 & 0 & 0 & -0{,}5 & 0 & 0 \\ 0 & 0{,}5 & 0 & 0 & -0{,}5 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}5 & 0 & 0 & -0{,}5 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1 . \tag{21}$$

Berücksichtigt man

$$\iiint dx^+ \, dy^+ \, dz^+ = V$$

und setzt wegen $N \gg 1$

$$N(N-1) \approx N^2 = n^2 N_A{}^2 ,$$

so ergibt sich aus (16) in Verbindung mit (19) und (21) für den Zusammenhang zwischen dem zweiten Virialkoeffizienten $B$ und der Wechselwirkungsenergie $\varepsilon_{12}$

$$B = \frac{N_A}{2} \iiint \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{12}}{kT}}\right) dx^- \, dy^- \, dz^- . \tag{22}$$

Werden an Stelle der Relativkoordinaten $x^-$, $y^-$, $z^-$ die Kugelkoordinaten $r, \delta, \varphi$ eingeführt, so kann man (22) im Falle isotroper Wechselwirkungskräfte auch schreiben

$$\boxed{B = 2\pi N_A \int \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}}\right) r^2 \, dr} . \tag{23}$$

Dabei wurde $\varepsilon_{12} = \varepsilon(r)$ gesetzt, wobei $r$ den Abstand beider Schwerpunkte bezeichnet.

Die theoretische Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten $B$ hat nach (23) zur

Voraussetzung, daß das Potential $\varepsilon(r)$ der Kräfte zwischen den Molekülen bekannt ist. Andererseits lassen sich aus der Messung des Virialkoeffizienten $B$ Rückschlüsse auf die Eigenschaften dieser Kräfte ziehen.

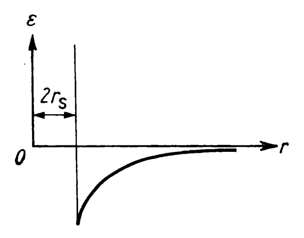



Bild 29. Potentialverlauf nach dem starr-elastischen Modell. Für $r < 2r_S$ ist $\varepsilon$ unendlich groß.

Das einfachste Molekülmodell wird als „**starr-elastisches Potential**" bezeichnet (vgl. Bild 29). Es identifiziert die Moleküle als starre Kugeln, d. h., der Annäherung beider Molekülschwerpunkte auf den Abstand $r < 2r_S$ ($r_S$ wirksamer Molekülradius) wirken unendlich große Abstoßungskräfte entgegen:

$$\boxed{\varepsilon(r) = \infty \quad \text{für} \quad r < 2r_S}\,. \tag{24}$$

Bei größerem Abstand der Molekülschwerpunkte wirken dagegen Anziehungskräfte, die sich mit wachsenden Werten $r$ verringern. Im Anziehungsbereich gilt

$$\boxed{\varepsilon(r) = -\frac{\beta}{r^m} \quad \text{für} \quad r \geqq 2r_S}\,. \tag{25}$$

Die beste Übereinstimmung ergibt sich allgemein für $m = 6$.
Das **Lennard-Jones-Potential** (s. Bild 30)

$$\boxed{\varepsilon(r) = \frac{\alpha}{r^n} - \frac{\beta}{r^m}} \tag{26}$$

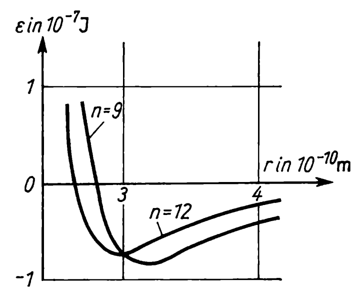



Bild 30. Potentialverlauf nach dem LENNARD-JONES-Modell. (Nach [19], Abb. 48.)

setzt sich aus einem abstoßenden und einem anziehenden Anteil zusammen. Die Annäherung der theoretischen an die experimentellen Werte wird wie beim starr-elastischen Modell am besten für $m = 6$ wiedergegeben, während der abstoßende

Anteil durch Exponenten $n$ oberhalb 9 dargestellt wird. Am häufigsten wird $n = 12$ verwendet.
Für den zweiten Virialkoeffizienten erhält man beim LENNARD-JONES-Modell aus (22) nach umfangreichen Rechnungen

$$B = \frac{2\pi}{3} N_A \left(\frac{\alpha y}{\beta}\right)^{\frac{3}{m-n}} \left[\Gamma\left(\frac{n-3}{3}\right) - \frac{3}{n}\sum_{r=1}^{\infty} \Gamma\left(\frac{Vm-3}{n}\right)\frac{y^r}{r!}\right] \tag{27}$$

mit

$$y = \frac{\beta}{kT}\left(\frac{kT}{\alpha}\right)^{\frac{m}{n}}. \tag{27a}$$

Eine weiter verbesserte Genauigkeit läßt sich mit dem **Buckingham-Potential** erzielen. Es wird durch eine Beziehung der Form

$$\varepsilon(r) = \frac{\varepsilon_0}{1 - \frac{m}{c}}\left[\frac{m}{c}\, e^{c\left(1-\frac{r}{r_0}\right)} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^m\right] \tag{28}$$

wiedergegeben (vgl. Bild 31).

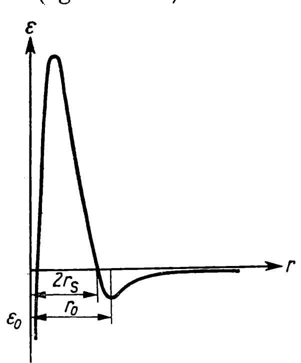



Bild 31. Potential des BUCKINGHAM-Potentials. (Nach [19], Abb. 49.)

**P** **Probleme**

### 3.2.1. Überführung der van-der-Waalsschen Gleichung in die Virialform

Stickstoff hat nach Tafel 12 die VAN-DER-WAALSschen Korrekturglieder $a = 1{,}39$ at $m^6\,kmol^{-2}$, $b = 0{,}039\ m^3\,kmol^{-1}$. Leiten Sie daraus die Virialkoeffizienten $B$ und $C$ ab. Berechnen Sie die **Boyle-Temperatur** $T_B$, d. h. die Temperatur, für die

$$\frac{\partial PV}{\partial P} = 0 \quad \text{bzw.} \quad B(T) = 0$$

gilt. Welche Werte des Virialkoeffizienten $B$ ergeben sich für $T = T_B \pm 50\,°C$, $\pm 100\,°C$, $\pm 150\,°C$, $\pm 250\,°C$?

**Lösung**

Nach der VAN-DER-WAALSschen Zustandsgleichung (3.1.4./3) gilt

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \tag{1}$$

Diese Gleichung schreiben wir

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{nRT}{V}\left(1 + \frac{nb}{V} + \frac{n^2 b^2}{2V^2} + \cdots - \frac{na}{RTV}\right). \tag{2}$$

Aus dem Vergleich der Zustandsgleichung (2) mit der Zustandsgleichung in der Virialform (3.2./1)

$$P = \frac{nRT}{V}\left(1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2 C}{V^2} + \cdots\right) \tag{3}$$

folgt für die Virialkoeffizienten $B$ und $C$

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (4), \qquad C = \frac{b^2}{2}. \quad (5)$$

Schreiben wir die Zustandsgleichung in der Virialform

$$PV = n(RT + B'P + C'P^2 + \cdots), \tag{6}$$

so ergibt sich, wenn in den Gliedern höherer Ordnung

$$P = \frac{nRT}{V} + nB'\left(\frac{nRT}{V} + \cdots\right) + \cdots$$

gemäß (6) eingesetzt wird,

$$P = \frac{nRT}{V}\left(1 + \frac{nB'}{V} + n^2\,\frac{B'^2 + C'RT}{V^2} + \cdots\right),$$

woraus durch Vergleich mit (3) folgt

$$B' = B \quad (7), \qquad C = B'^2 + C'RT. \quad (8)$$

Als BOYLE-Temperatur $T_B$ erhält man aus (4)

$$T_B = \frac{a}{bR}. \tag{9}$$

Mit den vorliegenden Zahlen ergibt sich als BOYLE-Temperatur des Stickstoffs

$$T_B = \frac{1{,}39 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}{0{,}039 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3}\,\mathrm{K} = 420\,\mathrm{K}.$$

Die Abweichung gegenüber dem Meßwert nach Tabelle 25 ist also relativ groß.
Für den Zahlenwert des zweiten Virialkoeffizienten bei $T = T_B - 100\,°C = 320\,K$ erhalten wir aus (4)

$$B = \left(0{,}039 - \frac{1{,}39 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 320}\right) \text{m}^3\,\text{kmol}^{-1} = -0{,}012\ \text{m}^3\,\text{kmol}^{-1}.$$

Die übrigen Werte $B(T)$ sind in Tabelle 25 zusammengestellt.
Ferner erhält man nach (5)

$$C = 0{,}76 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^6\,\text{kmol}^{-2}.$$

Tabelle 25. Der zweite Virialkoeffizient $B(T)$ für $N_2$

| $T$ K | Meßwert $B$ m³ | $B$ m³ nach (4) |
|---|---|---|
| 170 | −0,052 | −0,057 |
| 270 | −0,010 | −0,022 |
| 320 | −0,0004 | −0,012 |
| 323 | 0 | −0,012 |
| 370 | 0,006 | −0,005 |
| 420 | 0,011 | 0 |
| 470 | 0,015 | 0,004 |
| 520 | 0,018 | 0,007 |
| 570 | 0,021 | 0,010 |
| 670 | 0,024 | 0,015 |

### 3.2.2. Energiegrößen des van-der-Waalsschen Gases

Ein Gefäß mit dem Volumen $V = 5\,l$ enthält 1 g Helium von 400 K. Berechnen Sie die Freie Energie $F$, die Innere Energie $U$ und die Entropie $S$. Wie verändern sich diese Größen bei Erwärmung des Gases auf 500 K, wenn das Volumen konstant bleibt? Helium ist als VAN-DER-WAALSsches Gas mit den Konstanten $a = 0{,}035$ at m⁶ kmol⁻², $b = 0{,}024$ m³ kmol⁻¹, $R = N_A k$ zu behandeln (vgl. Problem 2.3.1.).

**Lösung**

Die Freie Energie des realen Gases beträgt nach (3.2./13)

$$\boxed{F = F_{id} + \frac{n^2 RBT}{V}}. \qquad (1)$$

Bei einem VAN-DER-WAALSschen Gas mit dem zweiten Virialkoeffizienten nach (3.2./3) ergibt sich

$$\boxed{F = F_{id} + \frac{n^2}{V}(RbT - a)}. \qquad (1\text{a})$$

Als Entropie erhält man

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S_{\text{id}} - n^2 \frac{R}{V} \left[\frac{\partial}{\partial T} (BT)\right]_V, \tag{2}$$

beim VAN-DER-WAALSschen Gas also

$$S = S_{\text{id}} - \frac{n^2 R b}{V}. \tag{2a}$$

Die Innere Energie wird gleich

$$U = F + TS = U_{\text{id}} - \frac{n^2 R T}{V} \frac{\partial B}{\partial T}, \tag{3}$$

d. h. nach VAN-DER-WAALS

$$U = U_{\text{id}} - \frac{n^2 a}{V}. \tag{3a}$$

In (3) kommt zum Ausdruck, daß mit der Vergrößerung des Volumens eine Arbeit gegen die Anziehungskraft der Gasteilchen verbunden ist. Die Innere Energie des Gases erfährt dadurch eine Vergrößerung.

Für die Änderung der Freien Energie bei isochorer Temperaturerhöhung folgt aus (1a)

$$\Delta F = \Delta F_{\text{id}} + \frac{n^2 R b}{V} \Delta T. \tag{4}$$

Die Änderung der Freien Energie ist also bei einem isochoren Prozeß auch vom VAN-DER-WAALSschen Korrekturglied $b$ abhängig. Dagegen erhält man für die Änderung der Entropie und der Inneren Energie aus (2a) und (3a)

$$\Delta S = \Delta S_{\text{id}}, \qquad \Delta U = \Delta U_{\text{id}}. \tag{5}$$

Nach 2.3.1. ergibt sich als Zahl der Kilomol im vorliegenden Fall

$$n = \frac{N}{N_{\text{A}}} = \frac{10^{-3}}{4{,}003} = 0{,}25 \cdot 10^{-3}$$

und für die Zustandsgrößen des idealen Gases bei 400 K

$$F_{\text{id}} = -11{,}52\,\text{kJ}, \qquad S_{\text{id}} = 31{,}9\,\text{J}\,\text{K}^{-1}, \qquad U_{\text{id}} = 1242\,\text{J}.$$

Die Änderungen bei isochorer Erwärmung auf 500 K betragen für das ideale Gas nach 2.3.1.

$$\Delta F_{\text{id}} = -394\,\text{J}, \qquad \Delta S_{\text{id}} = 0{,}90\,\text{J}\,\text{K}^{-1}, \qquad \Delta U_{\text{id}} = 310\,\text{J}.$$

Aus (1a) folgt für die Korrektur der Freien Energie des VAN-DER-WAALSschen Gases

$$F - F_{\text{id}} = \frac{(0{,}25 \cdot 10^{-3})^2}{5 \cdot 10^{-3}} (8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 0{,}024 \cdot 400 - 0{,}035 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4)\,\text{J} = 0{,}96\,\text{J}.$$

Für die Korrektur der Entropie ergibt sich

$$S - S_{\mathrm{id}} = -\frac{(0{,}25 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 0{,}024}{5 \cdot 10^{-3}} \ \mathrm{J\,K^{-1}} = 0{,}0025 \ \mathrm{J\,K^{-1}}.$$

Die Korrektur der Inneren Energie beträgt

$$U - U_{\mathrm{id}} = -\frac{(0{,}25 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0{,}035 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}{5 \cdot 10^{-3}} \ \mathrm{J} = -0{,}05 \ \mathrm{J}.$$

Eine merkliche Korrektur tritt also auch bei der Inneren Energie nicht ein.
Für die Änderung der Freien Energie bei isochorer Erwärmung von 400 K auf 500 K folgt nach (4)

$$\Delta F - \Delta F_{\mathrm{id}} = \frac{(0{,}25 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 0{,}024 \cdot 100}{5 \cdot 10^{-3}} \ \mathrm{J} = 0{,}25 \ \mathrm{J}.$$

Wir können also schreiben

$$\Delta F = \Delta F_{\mathrm{id}} = -394 \ \mathrm{J}.$$

Die Fehler bei Vernachlässigung der Korrekturglieder $a$ und $b$ sind im vorliegenden Fall ohne große Bedeutung.

### 3.2.3. Spezifische Wärmekapazität des van-der-Waalsschen Gases

Berechnen Sie die molare Wärmekapazität des Heliums bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck. Wie lauten die Formeln für $C_p - C_v$ und $\varkappa = C_p/C_v$? Bestimmen Sie die Werte ür 50 K Temperatur und 20 at Druck. ($a = 0{,}035$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}024$ m$^3$ kmol$^{-1}$.)

**Lösung**

Die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen beträgt nach (2.2./7)

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V; \tag{1}$$

bei konstantem Druck folgt nach (2.2./9)

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \tag{2}$$

Beachtet man die für das VAN-DER-WAALSsche Gas gültige Entropieformel

$$S = S_{\mathrm{id}} - \frac{n^2 R b}{V},$$

so ergibt sich aus (1)

$$\boxed{C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_{v\mathrm{id}}}. \tag{3}$$

Das VAN-DER-WAALSsche Gas verhält sich also bezüglich seiner Wärmekapazität bei konstantem Volumen wie ein ideales Gas. Man kann daher nach dem Gleichverteilungssatz für das VAN-DER-WAALSsche Gas schreiben (vgl. 2.2.3.)

$$C_v = \frac{fN_A k}{2} = \frac{fR}{2}. \tag{4}$$

Beim einatomigen Helium ist $f = 3$. Damit folgt

$$C_v = \frac{3}{2} R = 2{,}98 \text{ kcal kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

als Wärmekapazität des Heliums, wenn dieses als VAN-DER-WAALSsches Gas behandelt wird. Zur Bestimmung der Wärmekapazität bei konstantem Druck wird die Enthalpie des VAN-DER-WAALSschen Gases berechnet, wofür man nach (3.2.2./3) und (3.2./1) erhält

$$H = U + PV = U_{\text{id}} - \frac{n^2RT^2}{V}\frac{\partial B}{\partial T} + nRT\left(1 + \frac{nB}{V}\right). \tag{5}$$

Dieser Ausdruck läßt sich bis auf Glieder zweiter Ordnung in der Form

$$H = H_{\text{id}} + \frac{n^2RT}{V}\left(B - T\frac{\partial B}{\partial T}\right) = H_{\text{id}} + nP\left(B - T\frac{\partial B}{\partial T}\right) \tag{6}$$

darstellen. Wir setzen (5) in (2) ein und rechnen mit $n = 1$.
Damit ergibt sich

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H_{\text{id}}}{\partial T}\right)_P + P\frac{\partial}{\partial T}\left(B - T\frac{\partial B}{\partial T}\right). \tag{7}$$

Berücksichtigt man hierin

$$B = b - \frac{a}{RT}, \tag{3.2./3}$$

so folgt schließlich

$$\boxed{C_p = C_{p\text{id}} + \frac{2aP}{RT^2}}. \tag{8}$$

Hieraus erhält man für die Differenz

$$C_p - C_v = C_{p\text{id}} - C_{v\text{id}} + P\frac{2a}{RT^2} = R + \frac{2aP}{RT^2} \tag{9}$$

und für den adiabatischen Koeffizienten

$$\boxed{\varkappa = \frac{C_p}{C_v} = \varkappa_{\text{id}} + \frac{2aP}{C_{v\text{id}}RT^2}}. \tag{10}$$

Das VAN-DER-WAALSsche Gas zeigt im Gegensatz zum idealen Gas eine Abhängigkeit der Wärmekapazität $C_p$ und damit des adiabatischen Koeffizienten $\varkappa = C_p/C_v$ vom Druck $P$. $C_p$ und $\varkappa$ wachsen geringfügig, wenn $P$ zunimmt. Für Helium ergibt sich bei 50 K und 20 at aus (8)

$$C_p = \frac{5}{2} R + \frac{2 \cdot 0{,}035 \cdot (9{,}81 \cdot 10^4)^2 \cdot 20 \cdot 2{,}388 \cdot 10^{-4}}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 50^2} \text{ kcal kmol}^{-1}\text{ K}^{-1} =$$

$$= (4{,}967 + 0{,}155) \text{ kcal kmol}^{-1}\text{ K}^{-1} = 5{,}122 \text{ kcal kmol}^{-1}\text{ K}^{-1}.$$

Aus (9) folgt

$$C_p - C_v = (1{,}987 + 0{,}155) \text{ kcal kmol}^{-1}\text{ K}^{-1} = 2{,}142 \text{ kcal kmol}^{-1}\text{ K}^{-1},$$

aus (10)

$$\varkappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} + \frac{0{,}155}{1{,}5 \cdot 1{,}987} = 1{,}718.$$

Der hohe Druck und die niedrige Temperatur bedingen also merkliche Abweichungen von den idealen Werten.

### 3.2.4. Zustandsgrößen des mehratomigen van-der-Waalsschen Gases

Berechnen Sie die Innere Energie $U$ und die Entropie $S$ für 2 l HCl bei 300 K und 40 at Druck. Welche Werte ergeben sich für die Wärmekapazitäten $C_p$ und $C_v$ des Chlorwasserstoffs? HCl ist als VAN-DER-WAALSsches Gas zu behandeln. ($a = 0{,}922$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}020$ m$^3$ kmol$^{-1}$.)

**Lösung**

Wir übertragen die für das einatomige Gas unter 3.2. abgeleiteten Formeln auf mehratomige Gase. Nach 2.3.2. ist die Zahl der Kilomol für ein ideales Gas

$$n_{\text{id}} = \frac{N}{N_A} = \frac{PV}{RT} = 3{,}14 \cdot 10^{-3}. \tag{1}$$

Die Zustandsgrößen des idealen Gases betragen nach 2.3.2.

$$U_0 = 19{,}6 \text{ kJ}, \qquad S_0 = 0{,}493 \text{ kJ K}^{-1}. \tag{2}$$

Dabei wurden die Translationsgrößen und die Rotationsgrößen addiert. Für das reale Gas korrigieren wir zunächst die **Zahl der Kilomol.** Nach (3.2./2) und (3.2./2a) ist

$$n_r = \frac{PV}{RT + BP}.$$

Der Virialkoeffizient $B$ hat im vorliegenden Fall für $T = 300$ K den Wert

$$B = b - \frac{a}{RT} = \left(0{,}020 - \frac{0{,}992 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 300}\right) \text{ m}^3\text{ kmol}^{-1} = -0{,}016 \text{ m}^3\text{ kmol}^{-1}.$$

Damit folgt als Zahl der Kilomol

$$n_r = \frac{40 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 300 - 0{,}016 \cdot 40 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4} = 3{,}22 \cdot 10^{-3}. \tag{3}$$

Die in 2.3.2. berechneten Zustandsgrößen (2) sind daher mit dem Faktor

$$\frac{n_r}{n_{id}} = \frac{3{,}22}{3{,}14} = 1{,}026$$

zu multiplizieren. Dabei erhält man

$$U_{id} = 20{,}1 \text{ kJ}, \qquad S_{id} = 0{,}506 \text{ kJ K}^{-1}.$$

Aus den VAN-DER-WAALSschen Korrekturgliedern folgt

$$F - F_{id} = \frac{n^2}{V} (RbT - a), \tag{4}$$

$$U - U_{id} = -\frac{n^2 a}{V}, \tag{5}$$

$$S - S_{id} = -\frac{n^2 Rb}{V}. \tag{6}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte erhält man

$$U = (20{,}1 - 0{,}5) \text{ kJ} = 19{,}6 \text{ kJ}, \qquad S = (0{,}506 - 0{,}001) \text{ kJ K}^{-1} = 0{,}505 \text{ kJ K}^{-1}.$$

Als molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen ergibt sich

$$C_v = C_{vid} = \frac{5R}{2} = 4{,}967 \text{ kcal kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \tag{7}$$

Für die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck folgt nach (3.2.3./9)

$$C_p = C_v + R + \frac{2aP}{RT^2}, \tag{8}$$

mit den vorgegebenen Zahlen

$$C_p = \left(4{,}967 + 1{,}987 + \frac{2 \cdot 0{,}922 \cdot (9{,}81 \cdot 10^4)^2 \cdot 2 \cdot 1{,}987}{(8{,}314 \cdot 10^3)^2 \cdot 300^2}\right) \text{ kcal kmol}^{-1} \text{ K}^{-1} =$$

$$= 6{,}965 \text{ kcal kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

### 3.2.5. Joule-Thomson-Effekt des van-der-Waalsschen Gases

Eine Röhre ist durch eine Trennwand mit sehr kleiner Öffnung in zwei Kammern unterteilt (vgl. Bild 32). Durch gleichmäßige Bewegung der Kolben wird auf der linken Seite der Druck $P_A$, auf der rechten Seite der Druck $P_B < P_A$ aufrechterhalten. Dabei strömt Gas durch die Öffnung von der linken in die rechte Kammer. Bei Beginn ist das Volumen links gleich $V_A$, rechts gleich

Null. Nach Abschluß des Versuches besteht rechts das Volumen $V_B > V_A$, links ist das Volumen Null. Es wird vorausgesetzt, daß die Anlage wärmeisoliert ist. Berechnen Sie die Temperaturänderung, wenn die folgenden Daten vorgegeben werden: $P_A = 250$ at, $P_B = 1$ at, $T_A = 273$ K

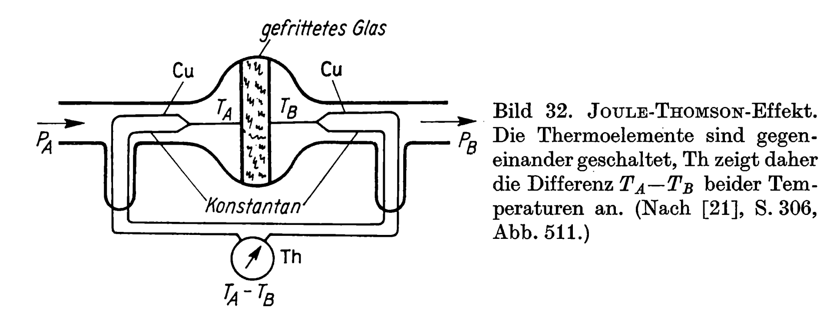



Bild 32. Joule-Thomson-Effekt. Die Thermoelemente sind gegeneinander geschaltet, Th zeigt daher die Differenz $T_A - T_B$ beider Temperaturen an. (Nach [21], S. 306, Abb. 511.)

zu Beginn des Versuches. Als Gas wird Sauerstoff verwendet, das als van-der-Waalssches Gas zu behandeln ist. Für die van-der-Waalsschen Korrekturglieder hat man nach Tafel 12 zu setzen: $a = 1{,}40$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}032$ m$^3$ kmol$^{-1}$.

**Lösung**

Es handelt sich um einen Strömungsprozeß, bei dem die Enthalpie $H$ konstant bleibt. Man erkennt das wie folgt: Von links wird dem System die mechanische Arbeit $P_A V_A$ zugeführt, nach der rechten Seite geht dagegen die Arbeit $P_B V_B$ verloren. Insgesamt wird somit die Innere Energie um $P_A V_A - P_B V_B$ vergrößert. Bezeichnet $U_A$ die Innere Energie im Anfangszustand, $U_B$ im Endzustand, so gilt daher

$$U_B = U_A + P_A V_A - P_B V_B. \tag{1}$$

Die Enthalpie bleibt also während des Vorganges konstant:

$$H_A = U_A + P_A V_A = U_B + P_B V_B = H_B. \tag{2}$$

Für das totale Differential $\mathrm{d}H(P, T)$ der Enthalpie folgt

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = 0. \tag{3}$$

Nach (2.2./9) gilt

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p. \tag{4}$$

Ein Kilomol des realen Gases besitzt nach (3.2./3) und (3.2.2./3) die Enthalpie

$$H = U + PV = U_{\mathrm{id}} - \frac{RT^2}{V}\frac{\partial B}{\partial T} + RT\left(1 + \frac{B}{V}\right) = H_{\mathrm{id}} + P\left(B - T\frac{\partial B}{\partial T}\right). \tag{5}$$

Beim VAN-DER-WAALSschen Gas ist

$$B = b - \frac{a}{RT} \tag{3.2./3}$$

vom Druck unabhängig. Das gleiche gilt für

$$H_{\text{id}} = U_{\text{id}} + (PV)_{\text{id}} = RT\left(\frac{f}{2} + 1\right). \tag{6}$$

Wir erhalten daher

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = B - T\frac{\partial B}{\partial T} = b - \frac{2a}{RT}. \tag{7}$$

(3) liefert uns somit

$$C_p\, \mathrm{d}T + \left(b - \frac{2a}{RT}\right) \mathrm{d}P = 0,$$

woraus folgt

$$\mathrm{d}T = \frac{\mathrm{d}P}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right). \tag{8}$$

Nur bei kleinem Druckunterschied $\Delta P = P_2 - P_1$ und bei kleiner Temperaturänderung $\Delta T = T_2 - T_1$ ist es gestattet, in (8) die Differentiale $\mathrm{d}P$, $\mathrm{d}T$ durch die Änderungen $\Delta P$, $\Delta T$ zu ersetzen und zu schreiben

$$\Delta T = \left(\frac{2a}{RT} - b\right)\frac{\Delta P}{C_p}. \tag{9}$$

Zur genaueren Diskussion lösen wir die Differentialgleichung (8) durch Trennung der Variablen und erhalten

$$\int\limits_{T_A}^{T_B} \frac{\mathrm{d}T}{\dfrac{2a}{RT} - b} = \int\limits_{P_A}^{P_B} \frac{\mathrm{d}P}{C_p}. \tag{10}$$

Dabei werden die Größen $a$, $b$, $R$, $C_p$ als Konstante angenommen. Die Integration der rechten Seite ergibt

$$\int\limits_{T_A}^{T_B} \frac{RT\,\mathrm{d}T}{2a - bRT} = -\frac{1}{b}\int\limits_{T_A}^{T_B} \mathrm{d}T + \frac{2a}{b}\int\limits_{T_A}^{T_B} \frac{\mathrm{d}T}{2a - bRT} =$$

$$= \frac{T_A - T_B}{b} + \frac{2a}{b}\,\frac{1}{-bR}\left[\ln\,(2a - bRT)\right]_{T_A}^{T_B}.$$

Damit folgt als Lösung der Differentialgleichung (8)

$$\frac{P_B - P_A}{C_p} = \frac{T_A - T_B}{b} - \frac{2a}{b^2 R}\ln\frac{2a - bRT_B}{2a - bRT_A}. \tag{11}$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite formen wir um:

$$\ln\frac{2a - bRT_B}{2a - bRT_A} = \ln\left[1 - \frac{bR(T_B - T_A)}{2a - bRT_A}\right].$$

Im Falle

$$bR\,|T_A - T_B| \ll |2a - bRT_A|$$

können wir die für $|x| \ll 1$ gültige Näherungsformel $\ln(1 + x) = x$ anwenden und erhalten aus (11)

$$T_B - T_A = \left(\frac{2a}{RT_A} - b\right)\frac{P_B - P_A}{C_p}, \tag{12}$$

d. h. wieder die Näherungsformel (9).
Zahlen eingesetzt, ergibt

$$\Delta T = \left(\frac{2 \cdot 1{,}40 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 273} - 0{,}032\right)\frac{(-249) \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}{3{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3}\ \mathrm{K} = -75\,^\circ\mathrm{C}.$$

Die gedrosselte Entspannung auf 1 at ist mit einer Temperaturabnahme auf $-75\,^\circ$C verbunden.

### 3.2.6. Kräfte zwischen den Molekülen nach dem starr-elastischen Modell

Nach dem starr-elastischen Modell des realen Gases wird der Potentialverlauf durch

$$\varepsilon(r) = \begin{cases} \infty & r < 2r_S \\ -\dfrac{\beta}{r^m} & r \geqq 2r_S \end{cases} \tag{1}$$

genähert, wobei im allgemeinen die beste Übereinstimmung für $m = 6$ erzielt wird. Wie hängen die Größen $r_S$ und $\beta$ des Potentials (1) von den VAN-DER-WAALSschen Korrekturgrößen $a$ und $b$ ab, wenn man annimmt, daß die Temperatur hinreichend hoch liegt? Welche Werte haben $\beta$ und $r_S$ für Wasserstoffmoleküle? Nach Tafel 12 ist $a = 0{,}194$ at m$^5$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}022$ m$^3$ kmol$^{-1}$. Berechnen Sie die maximale anziehende Kraft zwischen zwei Wasserstoffmolekülen.

**Lösung**

Der zweite Virialkoeffizient $B$ wird nach (2.2./23) durch die Kräfte zwischen den Molekülen auf Grund der Gleichung

$$B = 2\pi L \int_0^\infty \left[1 - \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}}\right] r^2\,\mathrm{d}r \tag{2}$$

bestimmt. Zwischen dem zweiten Virialkoeffizienten $B$ und den VAN-DER-WAALSschen Größen $a$, $b$ besteht nach (2.2./3) die Beziehung

$$B = b - \frac{a}{RT}. \tag{3}$$

Wir unterteilen die Integration in den Bereich von Null bis $2r_S$ und in den Bereich von $2r_S$ bis unendlich. Im ersten Bereich ist $\varepsilon = \infty$, daher folgt

$$\int_0^{2r_S} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) r^2 \,dr = \int_0^{2r_S} r^2 \,dr = \frac{8 r_S^3}{3}. \tag{4}$$

Für das Wechselwirkungspotential im zweiten Bereich können wir auf Grund der vorausgesetzten hohen Temperaturen

$$|\varepsilon(r)| \ll kT$$

annehmen. Damit erhalten wir durch Reihenentwicklung

$$\int_{2r_S}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}}\right) r^2 \,dr = \frac{1}{kT} \int_{2r_S}^{\infty} \varepsilon(r)\, r^2 \,dr. \tag{5}$$

Für $\varepsilon$ den Ansatz (1) eingesetzt, folgt

$$\frac{1}{kT} \int_{2r_S}^{\infty} \varepsilon(r)\, r^2 \,dr = -\frac{\beta}{kT} \int_{2r_S}^{\infty} \frac{dr}{r^{m-2}} = \frac{-\beta}{(m-3)(2r_S)^{m-3} kT}. \tag{6}$$

Wir setzen (4) und (6) sowie (3) in (2) ein. Damit ergibt sich

$$b - \frac{a}{RT} = 2\pi N_A \left[\frac{8 r_S^3}{3} - \frac{\beta}{(m-3)(2r_S)^{m-3} kT}\right]. \tag{7}$$

Aus (7) erhalten wir durch Koeffizientenvergleich

$$a = \frac{2\pi N_A^2 \beta}{(m-3)(2r_S)^{m-3}} \tag{8}$$

und die bereits in (3.1./2) abgeleitete Beziehung

$$b = \frac{2\pi}{3} N_A (2r_S)^3. \tag{9}$$

Nach den Größen $2r_S$ und $\beta$ aufgelöst, folgt aus (8) und (9)

$$2r_S = \sqrt[3]{\frac{3b}{2\pi N_A}} \tag{10}$$

und, wenn man $m = 6$ setzt,

$$\beta = \frac{9ab}{4\pi^2 N_A^3}. \tag{11}$$

Für Wasserstoff ergibt sich aus (10)

$$2r_S = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0{,}022}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}}}\ \mathrm{m} = 2{,}6 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$$

und aus (11)

$$\beta = \frac{9 \cdot 0{,}194 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \cdot 0{,}022}{4 \cdot 3{,}14^2 \cdot (6{,}02 \cdot 10^{26})^3}\ \mathrm{J\ m^6} = 4{,}4 \cdot 10^{-79}\ \mathrm{J\ m^6}.$$

Als anziehende Kraft $F$ zwischen zwei Molekülen erhalten wir nach (1)

$$F = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon(r)}{\mathrm{d}r} = -\beta \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} r^{-m} = \frac{m\beta}{r^{m+1}}. \qquad (12)$$

Dieser Wert ist am größten an der linken Grenze des Gültigkeitsbereiches für die Gleichung (1), d. h. für $r = 2r_S$. Wir erhalten damit als Maximum der anziehenden Kraft

$$F(2r_S) = \frac{m\beta}{(2r_S)^{m+1}}. \qquad (13)$$

Zahlen eingesetzt, liefert

$$F(2r_S) = \frac{6 \cdot 4{,}4 \cdot 10^{-79}}{(2{,}6 \cdot 10^{-10})^7}\ \mathrm{N} = 3{,}3 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{N} = 3{,}4 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{kp}.$$

### 3.2.7.* Berechnung der molekularen Grundgrößen für das Lennard-Jones-Modell

Optische Messungen am Kristallgitter ergeben für den Gleichgewichtsabstand $2r_S = r_G$ zweier Argonatome den Wert

$$r_G = 3{,}82 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}.$$

Die Boyle-Temperatur des Argons beträgt nach Tafel 13 $T_B = 410\ \mathrm{K}$. Berechnen Sie daraus die Konstanten $\alpha$ und $\beta$ des Lennard-Jones-Potentials

$$\varepsilon(r) = \frac{\alpha}{r^n} - \frac{\beta}{r^m}. \qquad (1)$$

Für $m$ und für $n$ sind die Werte $m = 6$, $n = 12$ zu setzen.
Berechnen Sie $B(T)$ für $T = 300$ K, 400 K, 500 K, 600 K, 700 K. Welchen Wert hat das Minimum der potentiellen Energie? Wie groß sind die anziehenden und abstoßenden Kräfte im Gleichgewichtsabstand $r_G$?

#### Lösung

Im Gleichgewichtsabstand $r = r_G$ hat die Wechselwirkungsenergie $\varepsilon(r)$ ein Minimum. Es gilt daher

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial r}\right)_{r=r_G} = -\frac{n\alpha}{r_G^{\,n+1}} + \frac{m\beta}{r_G^{\,m+1}} = 0. \qquad (2)$$

Für $r \to 0$ muß die Abstoßung zwischen den Teilchen größer sein als die Anziehung. Daraus

folgt allgemein $n > m$. Wir schreiben daher

$$\beta = \frac{n}{m} \frac{\alpha}{r_G^{n-m}}. \tag{3}$$

Beim LENNARD-JONES-Modell ist der zweite Virialkoeffizient durch (3.2./27) bekannt. Die tabellierten Werte der $\Gamma$-Funktion eingesetzt, folgt für $m = 6$, $n = 12$

$$B = \frac{2\pi}{3} N_A \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \left[1{,}226 - 0{,}906 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^{\frac{1}{2}} - 0{,}153 \frac{\Theta}{T} - 0{,}0378 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^{\frac{3}{2}} - \right.$$

$$\left. - 0{,}0096 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - 0{,}0024 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^{\frac{5}{2}} - \cdots \right] \tag{4}$$

mit

$$\Theta = \frac{\beta^2}{k\alpha}. \tag{5}$$

Aus den ersten beiden Gliedern dieser Reihe ergibt sich mit $T = T_B = 410$ K für $\Theta$ als erster Näherungswert, $B(T_B) = 0$ berücksichtigt,

$$\Theta_1 = \frac{1{,}226^2}{0{,}906^2} 410 \text{ K} = 751 \text{ K} > T_B. \tag{6}$$

Unter Anwendung des NEWTONschen Näherungsverfahrens erhalten wir aus (4)

$$\Theta = 479 \text{ K}. \tag{7}$$

Damit haben wir in (3) und (5) zwei Gleichungen zur Bestimmung der beiden Unbekannten $\alpha$ und $\beta$. Wenn man (3) quadriert, in (5) einsetzt und nach $\alpha$ auflöst, erhält man mit den vorgegebenen Zahlen

$$\alpha = \frac{\Theta}{4} k r_0^{12} = \frac{4{,}79 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} (3{,}82 \cdot 10^{-10})^{12}}{4} \text{ J m}^{12} = 1{,}6 \cdot 10^{-134} \text{ J m}^{12}. \tag{8}$$

Für $\beta$ ergibt sich damit aus (5)

$$\beta = \sqrt{\Theta k \alpha} = \sqrt{479 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-134}} \text{ J m}^6 = 1{,}0 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6. \tag{9}$$

In (4) die errechneten Größen eingesetzt, erhalten wir für $B(T)$ die Werte nach Tabelle 26.

Tabelle 26. $B(T)$ für Argon nach dem LENNARD-JONES-Modell mit $n = 12$, $m = 6$

| $T$ in K | 300 | 400 | 410 | 500 | 600 | 700 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $B(T)$ in m³ kmol⁻¹ | −0,022 | −0,001 | 0 | 0,007 | 0,010 | 0,012 |

Das Minimum der potentiellen Energie im Gleichgewichtszustand folgt aus (3), wenn man die errechneten Größen einsetzt. Es ergibt sich

$$\varepsilon(r_0) = \left[\frac{1{,}6 \cdot 10^{-134}}{(3{,}82 \cdot 10^{-10})^{12}} - \frac{10^{-77}}{(3{,}82 \cdot 10^{-10})^6}\right] \text{J} = -1{,}56 \cdot 10^{-21} \text{ J}. \tag{10}$$

Die wirksamen Anziehungskräfte folgen durch Differentiation nach dem Abstand $r$:

$$F(r) = \frac{\partial \varepsilon(r)}{\partial r} = -\frac{n\alpha}{r_G^{n+1}} + \frac{m\beta}{r_G^{m+1}}. \tag{11}$$

Im Gleichgewichtsabstand $r = r_G$ erhalten wir als Anziehungskraft

$$F_+(r_0) = \frac{m\beta}{r_G^{m+1}} = \frac{6 \cdot 10^{-77}}{(3{,}82 \cdot 10^{-10})^7}\,\mathrm{N} = 5{,}0 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{N}. \tag{12}$$

Der gleiche Wert ergibt sich für die Abstoßungskraft.

### 3.2.8.* Molare Wärmekapazität des Lennard-Jones-Gases

Argon habe die Temperatur $T = 500$ K und stehe unter dem Druck $P = 200$ at. Berechnen Sie $C_p$ und $C_v$.

**Lösung**

Wir rechnen nach den Formeln (2.2./7)

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{1}$$

und (2.2.4./16)

$$C_p = C_v - \frac{T\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \tag{2}$$

Dabei legen wir die Gleichung des realen Gases für 1 kmol in der nach (3.2./1) sich ergebenden Form

$$PV = RT\left(1 + \frac{B}{V}\right) = RT + BP \tag{3}$$

zugrunde. Die Entropie schreiben wir nach (3.2.2./2) für 1 kmol

$$S = S_{\mathrm{id}} - \frac{R}{V}\frac{\partial}{\partial T}(BT). \tag{4}$$

(4) in (1) eingesetzt, liefert

$$C_v = C_{v\mathrm{id}} - \frac{RT}{V}\frac{\partial^2(BT)}{\partial T^2} = C_{v\mathrm{id}} - P\left(2\frac{\partial B}{\partial T} + T\frac{\partial^2 B}{\partial T^2}\right). \tag{5}$$

Bei konstanten Druck ergibt sich aus (2) und (3), wenn man bei der Differentation $B = B(T)$

berücksichtigt,

$$C_p = C_v + R + 2P\,\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}. \tag{6}$$

Um in (5) das Korrekturglied nach dem LENNARD-JONES-Modell genähert zu berechnen, ersetzen wir die Differentiale durch Differenzen und schreiben

$$\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{2}\left[\frac{B(T+\Delta T)-B(T)}{\Delta T} + \frac{B(T)-B(T-\Delta T)}{\Delta T}\right] =$$

$$= \frac{B(T+\Delta T)-B(T-\Delta T)}{2\,\Delta T}. \tag{7}$$

Ebenso können wir unter Verwendung der Näherungsformel (7) setzen

$$\frac{\mathrm{d}^2B}{\mathrm{d}T^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\,\frac{B(T+\Delta T)-B(T-\Delta T)}{2\,\Delta T} =$$

$$= \frac{B(T+2\Delta T)-2B(T)+B(T-2\Delta T)}{4\,\Delta T^2}. \tag{8}$$

Bei der numerischen Rechnung wählen wir in (7) $\Delta T = 100$ K und erhalten mit den Werten nach Tabelle 26

$$\left(\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right)_{500} = \frac{0{,}012+0{,}001}{200}\ \mathrm{m^3\,kmol^{-1}\,K^{-1}} = 6{,}5\cdot 10^{-5}\ \mathrm{m^3\,kmol^{-1}\,K^{-1}}.$$

Nach (8) folgt mit $\Delta T = 50$ K

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2B}{\mathrm{d}T^2}\right)_{500} = \frac{0{,}010-2\cdot 0{,}007-0{,}001}{4\cdot 50^2}\ \mathrm{m^6\,kmol^{-2}\,K^{-2}} = -5\cdot 10^{-7}\ \mathrm{m^6\,kmol^{-2}\,K^{-2}}.$$

Eingesetzt in (5), folgt

$$C_v = [2{,}980 - 200\cdot 9{,}81\cdot 10^4(2\cdot 6{,}5\cdot 10^{-5}$$

$$- 500\cdot 5\cdot 10^{-7})\cdot 2{,}388\cdot 10^{-4}]\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}} = 3{,}542\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}}.$$

Aus (6) ergibt sich

$$C_p = (3{,}542 + 1{,}987 + 2\cdot 200\cdot 9{,}81\cdot 10^4\cdot 6{,}5\cdot 10^{-5}\cdot 2{,}338\cdot 10^{-4})\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}}$$

$$= 6{,}138\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}}.$$

Das LENNARD-JONES-Modell gibt somit im Gegensatz zum VAN-DER-WAALSschen Modell eine Erklärung für die Änderung der molaren Wärmekapazität $C_v$.

### 3.2.9. Korrekturen höherer Ordnung in den Zustandsgrößen

Berechnen Sie die Freie Energie und die Entropie für $n$ kmol eines Gases unter Berücksichtigung der Virialkoeffizienten $B$ und $C$.

**Lösung**

Nach (2.3./15) gilt

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{1}$$

Hieraus folgt

$$F = -\int P \, \mathrm{d} V + \mathrm{const}\,(T). \tag{2}$$

Der Druck ist nach der Virialgleichung (3.2./1) durch

$$P = nRT \left(\frac{1}{V} + \frac{nB}{V^2} + \frac{n^2 C}{V^3} + \cdots\right) \tag{3}$$

gegeben. (3) eingesetzt in (2), ergibt

$$F = nRT \left(-\ln V + \frac{nB}{V} + \frac{n^2 C}{2\,V^2} + \cdots\right) + \mathrm{const}\,(T). \tag{4}$$

Für $B = 0$, $C = 0$, ... muß nach (2.3.1./19)

$$F = F_{\mathrm{id}} = -NkT \left[\ln \frac{V(2\pi\mu\, kT)^{3/2}}{Nh^3} + 1\right] \tag{5}$$

sein. Wir haben daher

$$-nRT \ln V + \mathrm{const} = F_{\mathrm{id}}$$

zu setzen und erhalten damit für die Freie Energie

$$F = F_{\mathrm{id}} + nRT \left(\frac{nB}{V} + \frac{n^2 C}{2\,V^2} + \cdots\right) \tag{6}$$

in Übereinstimmung mit (3.2./13).
Die Entropie folgt mittels

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \tag{7}$$

(6) in (7) eingesetzt, ergibt für die Entropie

$$S = S_{\mathrm{id}} - nR \left(\frac{nB}{V} + \frac{n^2 C}{2\,V^2} + \cdots\right) - nRT \left(\frac{n}{V}\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + \frac{n^2}{2\,V^2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} + \cdots\right) =$$

$$= S_{\mathrm{id}} - nR \left(\frac{n}{V}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,TB + \frac{n^2}{2\,V^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\,TC + \cdots\right). \tag{8}$$

### 3.2.10. Zweiter Virialkoeffizient eines Gasgemisches

Ein Gasgemisch enthält 2 kmol $CO_2$ und 1 kmol $O_2$. Bestimmen Sie den zweiten Virialkoeffizienten des Gasgemisches für 500 K. Dabei sind für $CO_2$ und für $O_2$ die zweiten Virialkoeffizienten durch die VAN-DER-WAALSschen Korrekturglieder nach Tafel 12 zu nähern.

#### Lösung

Es ist mit drei Potentialen der Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu rechnen: $\varepsilon_{11}$ und $\varepsilon_{22}$ für die Wechselwirkung zwischen gleichen Teilchen, $\varepsilon_{12}$ für die Wechselwirkung zwischen einem $CO_2$- und einem $O_2$-Molekül. Demnach treten drei Virialkoeffizienten $B_{11}$, $B_{22}$, $B_{12}$ auf. Sie sind entsprechend den relativen Häufigkeiten der paarweisen Wechselwirkung zu summieren. Bezeichnet $N_1$ die Zahl der $CO_2$-Moleküle, $N_2$ die Zahl der $O_2$-Moleküle, so sind für $N_1 \gg 1$, $N_2 \gg 1$ die relativen Häufigkeiten durch

$$\gamma = \frac{N_1^2}{(N_1 + N_2)^2}, \quad (1 - \gamma)^2 = \frac{N_2^2}{(N_1 + N_2)^2}, \quad 2(1 - \gamma)\,\gamma = \frac{2 N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2} \tag{1}$$

gegeben. Für den zweiten Virialkoeffizienten des Gasgemisches ergibt sich somit

$$B = \gamma^2 B_{11} + (1 - \gamma)^2 B_{22} + 2(1 - \gamma)\gamma B_{12}. \tag{2}$$

Die Virialkoeffizienten $B_{11}$ und $B_{22}$ errechnen wir aus den VAN-DER-WAALSschen Korrekturgliedern nach Tafel 12

$$B_{11} = b_{11} - \frac{a_{11}}{RT} = \left(0{,}043 - \frac{3{,}72 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4\,\mathrm{K}}{8{,}314 \cdot 10^3\,T}\right) \mathrm{m^3\,kmol^{-1}} =$$

$$= \left(0{,}043 - \frac{43{,}9\,\mathrm{K}}{T}\right) \mathrm{m^3\,kmol^{-1}}, \tag{3}$$

$$B_{22} = b_{22} - \frac{a_{22}}{RT} = \left(0{,}032 - \frac{1{,}40 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4\,\mathrm{K}}{8{,}314 \cdot 10^3\,T}\right) \mathrm{m^3\,kmol^{-1}} =$$

$$= \left(0{,}032 - \frac{16{,}5\,\mathrm{K}}{T}\right) \mathrm{m^3\,kmol^{-1}}. \tag{4}$$

Den Virialkoeffizienten $B_{12}$ nähern wir durch das arithmetische Mittel der beiden anderen Koeffizienten

$$B_{12} = \frac{B_{11} + B_{22}}{2} = \left(0{,}037 - \frac{30{,}2\,\mathrm{K}}{T}\right) \mathrm{m^3\,kmol^{-1}}. \tag{5}$$

Im allgemeinen liegt $B_{12}$ dem Wert des leichteren Gases etwas näher, weicht jedoch nur wenig vom errechneten Mittelwert (5) ab.
Damit folgt nach (2) als zweiter Virialkoeffizient des Gasgemisches

$$B = \left[\frac{4}{9}\left(0{,}043 - \frac{43{,}9\,\mathrm{K}}{T}\right) + \frac{1}{9}\left(0{,}032 - \frac{16{,}5\,\mathrm{K}}{T}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{4}{9}\left(0{,}037 - \frac{30{,}2\,\mathrm{K}}{T}\right)\right] \mathrm{m^3\,kmol^{-1}},$$

d. h.,

$$B = \left(0{,}036 - \frac{34{,}8\ \mathrm{K}}{T}\right)\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}}. \qquad (6)$$

Für $T = 500$ K folgt aus (6)

$$B = -0{,}034\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}}.$$



## Aufgaben

A 3.2.1. Wie groß ist die BOYLE-Temperatur $T_B$ nach der VAN-DER-WAALSschen Gleichung für Sauerstoff? ($a = 1{,}40$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}032$ m$^3$ kmol$^{-1}$, $R = N_A k$).

A 3.2.2. Berechnen Sie den zweiten Virialkoeffizienten aus der VAN-DER-WAALSschen Gleichung für Sauerstoff bei 300 K und bei 700 K.

A 3.2.3. Welche Änderungen ergeben sich für die Freie Energie $F$, die Entropie $S$ und die Innere Energie $U$ bei Helium der Masse 1 g, wenn das Volumen bei der konstanten Temperatur 400 K von 5 l auf 0,002 l komprimiert wird? Wie groß sind die Änderungen, wenn Helium als ideales Gas behandelt wird? ($a = 0{,}035$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}024$ m$^3$ kmol$^{-1}$).

A 3.2.4. Bestimmen Sie $C_p$ und $C_v$ sowie den adiabatischen Koeffizienten $\varkappa$ für Helium bei 300 K und 100 at, wenn dieses als VAN-DER-WAALSsches Gas behandelt wird.

A 3.2.5. Welche isotherme Druckänderung bewirkt bei Helium unter Normalverhältnissen eine Erhöhung der Wärmekapazität $C_p$ um $\Delta C_p = 0{,}01$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$?

A 3.2.6. Ein Zylinder mit dem Volumen 5 l enthält 0,04 kmol Wasserstoff. Die Temperatur beträgt 400 K. Auf welches Volumen muß das Gas adiabatisch entspannt werden, damit es sich auf 300 K abkühlt? ($b = 0{,}022$ m$^3$ kmol$^{-1}$).

A 3.2.7. Sauerstoff von 250 K wird im JOULE-THOMSON-Versuch um 10 K abgekühlt. Berechnen Sie die Druckänderung. $C_p$ ist nach dem Gleichverteilungssatz einzusetzen.

A 3.2.8.* Berechnen Sie für $H_2$, $N_2$, $O_2$ die **Inversionstemperaturen**, unter die die Gase abzukühlen sind, wenn die Entspannung im JOULE-THOMSON-Versuch zur Abkühlung führen soll.

A 3.2.9. Berechnen Sie für das VAN-DER-WAALSsche Gas die relative und die absolute Abweichung des molaren Volumens von dem des idealen Gases. Wie groß sind diese im kritischen Zustand?

A 3.2.10. Wieviel Moleküle enthält 1 mm$^3$ Sauerstoff bei 100 at Druck und 300 K Temperatur, wenn Sauerstoff a) als ideales Gas, b) als VAN-DER-WAALSsches Gas behandelt wird mit $a = 1{,}40$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}032$ m$^3$ kmol$^{-1}$?

A 3.2.11. Eine Druckkammer von 1 l Fassungsvermögen enthält Sauerstoff von 300 K, komprimiert auf 100 at. Berechnen Sie die Arbeit bei der isothermen Entspannung auf 1 at. Führen Sie die Rechnung für das ideale Gas und für das VAN-DER-WAALSsche Gas durch.

A 3.2.12. Berechnen Sie die erforderliche Energie, um Sauerstoff von 300 K auf 400 K zu erwärmen. Das Volumen von 1 l ist unveränderlich, der Anfangsdruck beträgt 100 at. Vergleichen Sie das ideale und das VAN-DER-WAALSsche Gas.

A 3.2.13. Welche Energie ist zuzuführen, um Sauerstoff von 300 K auf 400 K zu erwärmen, wenn ein konstanter Druck von 100 at aufrechterhalten wird und das Anfangsvolumen 1 l beträgt? Welche Größe ergibt sich für das ideale Gas?

A 3.2.14. Bestimmen Sie nach dem starr-elastischen Modell den Maximalwert der Anziehungskraft zweier $CO_2$-Moleküle.

A 3.2.15. Stellen Sie eine Formel für die Freie Enthalpie $G$ des realen Gases auf.

A 3.2.16. Berechnen Sie die Zahl der Argonmoleküle in 1 l bei 200 at Druck und 500 K Temperatur. Dabei ist das LENNARD-JONES-Modell zugrunde zu legen. Welche Abweichung ergibt sich gegen das ideale Gas? ($B = 0{,}007\ \mathrm{m^3\,kmol^{-1}}$)

A 3.2.17. 1 l Argon wird von 500 K auf 600 K erwärmt, wobei das Volumen konstant bleibt. Berechnen Sie die erforderliche Energie, wenn der Anfangsdruck 200 at beträgt. Der Rechnung ist das LENNARD-JONES-Modell zugrunde zu legen (vgl. Tab. 26).

A 3.2.18. Wie verändert sich in der vorangegangenen Aufgabe der Druck?

A 3.2.19.* Bestimmen Sie in den beiden vorangegangenen Aufgaben die Änderung der molaren Wärmekapazitäten $C_p$ und $C_v$.

A 3.2.20.* Leiten Sie eine Formel über die Abhängigkeit der Inversionstemperatur vom Druck ab. Stellen Sie diese Formel unter Berücksichtigung der Korrekturglieder höherer Ordnung für das VAN-DER-WAALSsche Gas auf. Geben Sie für Sauerstoff von 100 at den Temperaturbereich an, in dem die Temperatur bei Entspannung abnimmt. ($a = 1{,}40\ \mathrm{at\,m^6\,kmol^{-2}}$, $b = 0{,}032\ \mathrm{m^3\,kmol^{-1}}$)

A 3.2.21. Berechnen Sie die Innere Energie und die Enthalpie unter Berücksichtigung der Virialkoeffizienten höherer Ordnung.

A 3.2.22. Wie lauten die Formeln für $C_p$ und $C_v$ unter Berücksichtigung der Virialkoeffizienten höherer Ordnung?

A 3.2.23. Bestimmen Sie für ein Gemisch aus 3 kmol $N_2$ und 1 kmol $H_2$ den zweiten Virialkoeffizienten. Welcher Wert ergibt sich für 300 K? Berechnen Sie die beiden VAN-DER-WAALSschen Korrekturglieder des Gemisches. Die Rechnungen sind mit den Werten nach Tafel 12 durchzuführen.

## 3.3. Das Phasengleichgewicht in Systemen mit gleichartigen Masseteilchen

### E Einführung

Bei den bisherigen Betrachtungen trat die **Teilchenzahl $N$** stets als konstanter Parameter auf. Im Verlauf thermischer Prozesse, z. B. während des Kondensationsvorganges, kann sich jedoch auch die Teilchenzahl eines Körpers verändern.
Die Zustandsfunktionen $U$, $S$, $F$, $H$, $G$ eines thermodynamischen Systems im Gleichgewicht sind additive Größen, d. h. für einen aus gleichartigen Masseteilchen bestehenden Körper proportional ihrer Teilchenzahl. Tritt daher die Teilchenzahl nicht

mehr als Konstante, sondern als unabhängige Variable auf, so hat man die Differentiale dieser additiven Zustandsfunktionen durch Glieder zu ergänzen, die proportional dem Differential $\mathrm{d}N$ der Teilchenzahl sind.
Bei variabler Teilchenzahl schreibt man auf Grund dessen für die Innere Energie $U$

$$\boxed{\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \mu_C\,\mathrm{d}N} \tag{1}$$

und definiert den Proportionalitätsfaktor $\mu_C$ als **Chemisches Potential.** Für die Differentiale der übrigen Zustandsfunktionen folgen nach (1) die Beziehungen

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \mu_C\,\mathrm{d}N, \tag{2}$$
$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}(U + PV) = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P + \mu_C\,\mathrm{d}N, \tag{3}$$
$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(H - TS) = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \mu_C\,\mathrm{d}N. \tag{4}$$

Zur Bestimmung des Chemischen Potentials $\mu_C$ erhält man aus (1) bis (4) die Formeln

$$\mu_C(S,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}, \quad (1\,\mathrm{a}) \qquad \mu_C(T,V) = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (2\,\mathrm{a})$$

$$\mu_C(S,P) = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}, \quad (3\,\mathrm{a}) \qquad \mu_C(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}. \quad (4\,\mathrm{a})$$

Dabei ist die Unveränderlichkeit der jeweils angegebenen Größen auch im Hinblick auf die Änderung der Teilchenzahl zu beachten!
Von den in (4) auftretenden unabhängigen Variablen sind $V$ und $S$ ebenso wie $N$ additiv, im Gegensatz zu $P$ und $T$. Schreibt man demzufolge die Energiegrößen als Funktion ihrer natürlichen Variablen, so ergeben sich Ausdrücke der Form

$$\left.\begin{aligned} U &= N f_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \qquad & F &= N f_2\left(T, \frac{N}{V}\right), \\ H &= N f_3\left(\frac{S}{N}, P\right), \qquad & G &= N f_4(T, P). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Nur aus der letzten Gleichung (5) erhält man durch Differentiation eine von den Zustandsgrößen $T$ und $P$ abhängige Funktion

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = f_4(T,P)$$

und daraus in Verbindung mit (4a)

$$\boxed{\mu_C = f_4(T,P) = \frac{G}{N} = \frac{U + PV - TS}{N}}. \tag{6}$$

Das **Chemische Potential** $\mu_C$ kennzeichnet somit die Freie Enthalpie eines aus gleichartigen Teilchen bestehenden Körpers, bezogen auf ein einzelnes Teilchen. In Verbindung mit (4) folgt daher

$$\boxed{\mathrm{d}\mu_C = -\frac{S}{N}\,\mathrm{d}T + \frac{V}{N}\,\mathrm{d}P}\,. \tag{7}$$

Ein Summand mit dem Faktor $\mathrm{d}N$ entfällt, da das Chemische Potential nicht von der Teilchenzahl abhängt.

In einem abgeschlossenen System kann ein einheitlicher Stoff in zwei **Phasen** auftreten. Es kann z. B. Wasser gleichzeitig im flüssigen und im gasförmigen Zustand vorhanden sein. Zwischen beiden Phasen bildet sich nach kurzer oder längerer Zeit ein Gleichgewicht heraus.

Wie bei allen Systemen im Gleichgewicht müssen die Temperaturen beider Phasen gleich sein:

$$T_1 = T_2 = T. \tag{8}$$

Ebenso muß der Druck in beiden Phasen übereinstimmen:

$$P_1 = P_2 = P. \tag{9}$$

Schließlich ist für das Gleichgewicht des isobar-isothermen Systems erforderlich, daß die Freie Enthalpie $G = G(P, T, N)$ ein Minimum hat [vgl. Gl. (2.3./28) sowie Aufgabe A 2.3.18]:

$$\delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} \delta P + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} \delta T + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} \delta N = 0.$$

Schreibt man nach (6)

$$\delta G = \delta G_1 + \delta G_2 = \mu_{C1}\,\delta N_1 + \mu_{C2}\,\delta N_2 = 0,$$

so folgt daher wegen $N_1 + N_2 = N$ bzw. $\delta N_1 + \delta N_2 = 0$

$$(\mu_{C1} - \mu_{C2})\,\delta N_1 = 0,$$

d. h.,

$$\boxed{\mu_{C1}(P, T) = \mu_{C2}(P, T)}\,. \tag{10}$$

Im Gleichgewicht stimmen die Chemischen Potentiale beider Phasen überein, Druck und Temperatur sind voneinander abhängig. Das **Zweiphasensystem** des einheitlichen Stoffes enthält nur einen Freiheitsgrad. Gibt man z. B. die Temperatur vor, so ist auch der Druck festgelegt.

Im $P,T$-Diagramm (vgl. Bild 33) wird der **Gleichgewichtszustand** durch eine Grenzkurve $T = T(P)$ charakterisiert. Sie gibt an, für welche $P,T$-Werte zwei Aggregatzustände gleichzeitig möglich sind, und grenzt diese voneinander ab.

Zu bemerken ist, daß bei langsamer Änderung der Zustandsgrößen ein Stoff im Gegensatz zu den Abgrenzungen des $P, T$-Diagramms seinen Aggregatzustand u. U. beibehalten kann, z. B. als unterkühlter Dampf. Ein derartiger **metastabiler Zustand** ist jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen realisierbar, z. B. wenn Kristallisationskeime fehlen.

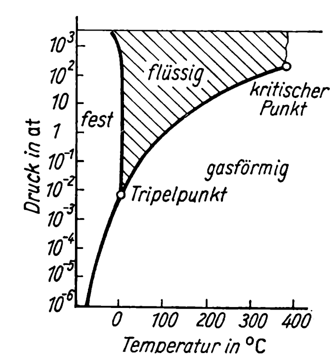



Bild 33. Phasenzustände von $H_2O$ im $P, T$-Diagramm.

Soll ein einheitlicher Stoff gleichzeitig in drei Phasen existieren, so müssen die Bedingungen

$$T_1 = T_2 = T_3, \qquad P_1 = P_2 = P_3, \qquad \mu_{C1} = \mu_{C2} = \mu_{C3}$$

erfüllt sein. Sie lassen sich nur für einen Punkt des $T,P$-Diagramms, den **Tripelpunkt**, befriedigen. Das Dreiphasensystem des einheitlichen Stoffes enthält keinen Freiheitsgrad mehr. Zum Beispiel ist für Wasser das Gleichgewicht der festen, flüssigen und gasförmigen Phase nur für $T = 0{,}01\,°\mathrm{C}$, $P = 0{,}006$ at möglich.

Mit dem Übergang in einen anderen Aggregatzustand verändert sich die Entropie des Stoffes. Bezeichnet $P$ die aufzuwendende Übergangswärme je Kilomol, so ergibt die Gleichgewichtsbedingung $\mu_{C1} = \mu_{C2}$:

$$U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = H_2 - H_1 = T(S_2 - S_1) = Q. \tag{11}$$

Daraus erhält man für die Entropieänderung beim Übergang zwischen zwei Aggregatzuständen

$$S_2 - S_1 = \frac{H_2 - H_1}{T} = \frac{Q}{T}. \tag{12}$$

Gleichzeitig ersieht man aus (11) und (12), daß die **Übergangswärme $Q$** mit der Enthalpiedifferenz beider Phasen identisch ist.

**Beispiel 18**

Beim Gefrieren des Wassers unter Normalverhältnissen wird je Kilomol eine Wärmemenge von $18 \cdot 80$ kcal kmol$^{-1}$ an die Umgebung abgeführt. Die Enthalpie des Wassers von 0 °C liegt also um 1440 kcal kmol$^{-1}$ höher als die des Eises von 0 °C. Für die Entropieänderung je Kilomol erhält man

$$S_2 - S_1 = \frac{18 \cdot 80}{273}\ \mathrm{kcal\ kmol^{-1}\ K^{-1}} = 5{,}09\ \mathrm{kcal\ kmol^{-1}\ K^{-1}}.$$

Im festen Zustand des Eiskristalls weisen die Moleküle einen höheren **Ordnungsgrad** als im flüssigen Zustand auf. Eis besitzt daher eine niedrigere Entropie als Wasser.

Für flüssige und feste Körper ergeben sich die Zustandsfunktionen nach den gleichen Grundformeln wie für Gase. Die Innere Energie läßt sich nach dem I. Hauptsatz aus

$$\mathrm{d}U = (\delta Q)_{\mathrm{rev}} - P\,\mathrm{d}V \tag{13}$$

berechnen. Da bei festen und flüssigen Körpern im Gegensatz zu Gasen nur geringe Volumenänderungen auftreten, ist die äußere Arbeit des Systems ohne wesentlichen Fehler zu vernachlässigen. Man kann daher für die Innere Energie im allgemeinen

$$\mathrm{d}U = (\delta Q)_{\mathrm{rev}} \qquad \text{bzw.} \qquad U(T_0) = \int_0^{T_0} C(T)\,\mathrm{d}T + U_0 \tag{14}$$

schreiben. In gleicher Weise erhält man aus

$$\mathrm{d}S = \frac{(\delta Q)_{\mathrm{rev}}}{T} = \frac{\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V}{T} \tag{15}$$

unter Vernachlässigung der äußeren Arbeit für die Entropie

$$S(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C}{T}\,\mathrm{d}T + S_0. \tag{16}$$

$U_0$ und $S_0$ bezeichnen Innere Energie und Entropie am absoluten Nullpunkt $T = 0$. Im Gegensatz zu den Formeln (14) und (16) beziehen sich die verschiedenen **Tabellen thermodynamischer Zustandsfunktionen** auf zweckmäßig gewählte Anfangszustände. Sie geben daher die tabellierte Zustandsgröße bis auf eine vom Bezugspunkt abhängige Konstante an.

**Beispiel 19**

In Tafel 15 bezeichnet $H$ die Enthalpie, bezogen auf Wasser von 0 °C. Diesem wird willkürlich die Enthalpie $H = 0$ zugeordnet. Zu sämtlichen tabellierten Enthalpiewerten ist daher eine Konstante zu addieren, die gleich ist der Enthalpie des Wassers bei 0 °C. Sie ist für alle praktischen Berechnungen von geringem Interesse, da maßgebliche Bedeutung nur den **Änderungen** der Zustandsgrößen zukommt.



## Probleme

### 3.3.1.* Das Phasengleichgewicht nach der van-der-Waalsschen Gleichung

Nach der VAN-DER-WAALSschen Gleichung (vgl. 3.1.) existiert unterhalb der kritischen Temperatur $T_{\mathrm{k}}$ ein instabiler Bereich $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$. Physikalisch wird dieser nicht durchlaufen, da er im Zweiphasengebiet des Gleichgewichtszustandes von Flüssigkeit und Gas liegt. Es ist nachzuweisen, daß für jede Temperatur $T < T_{\mathrm{k}}$ die Isotherme im Zweiphasenbereich durch die Gerade des

Gleichgewichts- oder Sättigungsdruckes $P_S = P_S(T)$ so geschnitten wird, daß zwei gleich große Flächenstücke entstehen. Stellen Sie das Gleichungssystem zur Berechnung des Gleichgewichtsdruckes $P_S = P_S(T)$ auf.

**Lösung**

Wir schreiben die VAN-DER-WAALSsche Gleichung in der Form

$$P = P(V, T) = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \tag{1}$$

Betrachtet wird der Umwandlungsbereich auf einer Isothermen $T = T_0$. Der Zustand 1 (vgl. Bild 28) gibt den Punkt an, in dem die gesamte Substanz gerade noch vollständig flüssig ist; im Zustand 2 hat das zunehmende Volumen eine vollständige Verdampfung bewirkt. Zu bestimmen ist der Zusammenhang zwischen dem Sättigungsdruck $P_S = P_S(T)$ und der Temperatur $T$, bei der ein Gleichgewicht zwischen beiden Phasen besteht. Für das Gleichgewicht ist nach (3.3./10) erforderlich, daß die Chemischen Potentiale der beiden Substanzen übereinstimmen:

$$\mu_{C1}(P_S, T) = \mu_{C2}(P_S, T). \tag{2}$$

Bei einem einheitlichen Stoff gibt $\mu_C$ die Freie Enthalpie je Molekül an. Es folgt daher nach (3.3./6)

$$U_1 + P_S V_1 - TS_1 = U_2 + P_S V_2 - TS_2. \tag{3}$$

sämtliche Größen können dabei auf 1 kmol bezogen werden. Als Entropieänderung beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand erhalten wir damit

$$S_2 - S_1 = \frac{U_2 - U_1 + P_S(V_2 - V_1)}{T}. \tag{4}$$

Andererseits ergibt sich die Entropieänderung beim Übergang vom Zustand 1 in den Zustand 2 aus

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}U + P(V, T)\,\mathrm{d}V}{T}, \tag{5}$$

wobei der Integrationsweg gleichgültig ist, da die Entropie eine eindeutige Zustandsfunktion ist. Erfolgt die Integration längs der Isothermen $T = T_0$, so erhält man aus (5)

$$S_2 - S_1 = \frac{U_2 - U_1}{T_0} + \frac{1}{T_0} \int_{V_1}^{V_2} P(V, T_0)\,\mathrm{d}V. \tag{6}$$

Aus dem Vergleich von (4) und (6) folgt

$$\int_{V_1}^{V_2} P(V_1 T_0)\,\mathrm{d}V = P_S(V_2 - V_1). \tag{7}$$

In Bild 28 muß somit das Flächenstück unter der Isothermen $T = T_0$ gleich dem Flächeninhalt des Rechtecks $P_S(V_2 - V_1)$ sein. Der Gleichgewichts- oder Sättigungsdruck $P_S$ ist daher

durch die Bedingung festgelegt, daß die von der Isothermen $T = T_0$ begrenzten Flächenstücke oberhalb und unterhalb der Waaggerechten $P = P_S$ gleich groß sein müssen.
Setzen wir in (7) den Druck nach (1) ein, so ergibt sich, wenn man integriert,

$$RT_0 \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = P_S(V_2 - V_1). \tag{8}$$

Andererseits müssen die Wertepaare $P_S$, $V_1$ und $P_S$, $V_2$ die VAN-DER-WAALSsche Gleichung (1) erfüllen:

$$P_S = \frac{RT_0}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \quad (9), \qquad P_S = \frac{RT_0}{V_2 - b} - \frac{a}{V_2^2}. \tag{10}$$

Durch Gleichsetzen von (9) und (10) erhält man

$$RT_0 = \frac{a(V_1 + V_2)(V_1 - b)(V_2 - b)}{V_1^2 V_2^2} \tag{11}$$

(11) in (9) und (10) sowie (9) oder (10) in (8) eingesetzt, liefert als Beziehung zwischen den Grenzvolumina $V_1$ und $V_2$

$$\frac{(V_1 - b)(V_2 - b)(V_1 + V_2)}{V_1^2 V_2^2} \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) =$$

$$= \left(\frac{V_1 - b}{V_1^2} - \frac{V_2 - b}{V_2^2}\right). \tag{12}$$

Zur Bestimmung des Sättigungsdruckes $P_S(T)$ aus der VAN-DER-WAALSschen Gleichung arbeitet man am besten mit grafischen Mitteln. Die numerische Behandlung des Problems erfolgt, indem man Werte $V_1$ annimmt und aus (12) den jeweils zugeordneten Wert $V_2$ errechnet.
Kennt man ein Wertepaar $V_1$, $V_2$, so kann man mittels (11) die zugehörige Temperatur $T_0$ und damit aus (9) oder (10) den Sättigungsdruck $P_S(T_0)$ bestimmen. Auf diesem Wege läßt sich die Gleichgewichtskurve $P = P(T)$ punktweise konstruieren.

### 3.3.2. Clausius-Clapeyronsche Gleichung

Untersucht wird die Siedetemperatur des Wassers in Abhängigkeit vom Druck. Bei normalem Luftdruck $P = 1{,}0332$ at beträgt diese 100 °C. Zu ihrer Erhöhung auf 101 °C ist ein Druck von 1,0707 at erforderlich. Das spezifische Volumen steigt bei der Verdampfung unter normalem Luftdruck von $1{,}04 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m^3\,kg^{-1}}$ auf $1{,}673\,\mathrm{m^3\,kg^{-1}}$. Berechnen Sie aus diesen Angaben die Siedewärme des Wassers bei normalem Luftdruck.

**Lösung**

Wir gehen aus von der Gleichgewichtsbedingung zwischen den beiden Phasen

$$\mu_{C1}(P, T) = \mu_{C2}(P, T).$$

Sämtliche auftretenden Zustandsgrößen für beide Phasen können dabei auf 1 kmol bezogen

werden. Differentiation nach der Temperatur liefert

$$\left(\frac{\partial \mu_{C1}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_{C1}}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_{C2}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_{C2}}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}. \quad (1)$$

Nach (3.3./7) gelten die Formeln

$$\left(\frac{\partial \mu_C}{\partial T}\right)_P = -\frac{S}{N_A}, \qquad \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{N_A}. \quad (2)$$

(2) in (1) eingesetzt, liefert

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}. \quad (3)$$

Die Differenz der Entropien kann gemäß

$$Q = T(S_2 - S_1) \quad (4)$$

durch die Verdampfungswärme $Q$ ausgedrückt werden. Damit folgt die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Differentialgleichung der Dampfdruckkurve

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}}. \quad (5)$$

Zur Berechnung der Siedewärme lösen wir nach $Q$ auf und setzen die vorliegenden Zahlen ein. Es folgt

$$Q = T(V_2 - V_1)\frac{dP}{dT} =$$

$$= \frac{373 \cdot 18 \cdot 1{,}672 \cdot 0{,}0375 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \cdot 0{,}239 \cdot 10^{-3}}{1}\ \text{kcal kmol}^{-1} =$$

$$= 9864\ \text{kcal kmol}^{-1} = 548\ \text{kcal kg}^{-1}. \quad (6)$$

Die Abweichung gegenüber dem genauen Wert von 539 kcal kg$^{-1}$ erklärt sich daraus, daß die Differentiale durch Differenzen ersetzt wurden.

### 3.3.3. Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

Der Sättigungsdruck des Wasserdampfes beträgt 1,033 at bei 100 °C, die Verdampfungswärme 539 kcal kg$^{-1}$. Bestimmen Sie unter Verwendung dieser Daten genähert die Abhängigkeit der Verdampfungswärme und des Sättigungsdruckes von der Temperatur. Die spezifische Wärmekapazität ist dabei als Konstante zu behandeln. Welche Werte erhält man für 150 °C?

**Lösung**

Wir bestimmen zunächst die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur. Einmal kann die Flüssigkeit bei der Temperatur $T_0$ und dem Druck $P$ verdampft werden und anschließend eine Erwärmung bei konstantem Druck $P$ erfolgen. Die hierfür erforderliche Ver-

dampfungswärme setzen wir näherungsweise gleich der Verdampfungswärme $Q_0$ beim Sättigungsdruck $P_0 = P_S(T_0)$. Das andere Mal kann zunächst eine Erwärmung der Flüssigkeit auf die Temperatur $T$ vorgenommen und danach die Substanz verdampft werden. Bezeichnet $Q_T$ die hierfür erforderliche Verdampfungswärme, ferner $C_1$ die spezifische Wärme der Flüssigkeit, so können wir also genähert schreiben

$$Q_0 + C_p(T - T_0) = C_1(T - T_0) + Q_T \quad \text{bzw.} \quad Q_T = Q_0 + (C_p - C_1)(T - T_0). \tag{1}$$

1) in die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Differentialgleichung eingesetzt, liefert

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_0 + (C_p - C_1)(T - T_0)}{(V_2 - V_1)T}. \tag{2}$$

Das Volumen der Flüssigkeit ist im allgemeinen gegen das Volumen des Dampfes zu vernachlässigen. Daher drücken wir $V_2$ genähert durch die Gleichung für das ideale Gas aus:

$$V_2 = \frac{RT}{P}. \tag{3}$$

Damit ergibt sich aus (2), wenn wir die Variablen trennen und integrieren,

$$\int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P} = \int_{T_0}^{T} \frac{Q_0 + (C_p - C_1)(T - T_0)}{RT^2} \, dT. \tag{4}$$

Nach Ausführung der Integration folgt, wenn man beide Seiten in die e-Potenz erhebt und nach dem Sättigungsdruck $P(T)$ auflöst,

$$P = P_0 \exp\left[\frac{Q_0 - (C_p - C_1)T_0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{C_p - C_1}{R} \ln \frac{T}{T_0}\right]. \tag{5}$$

Für $T = 150\,°\mathrm{C}$ erhält man aus (1)

$$Q_{150} = \left[539 \cdot 18 + \left(\frac{7}{2} \cdot 1{,}987 - 1 \cdot 18\right) 50\right] \text{kcal kmol}^{-1} = 9144 \text{ kcal kmol}^{-1} =$$
$$= 508 \text{ kcal kg}^{-1}.$$

Der genaue Meßwert beträgt 504 kcal $kg^{-1}$ (vgl. Tafel 15).
Aus (5) ergibt sich für den Sättigungsdruck bei 150 °C

$$P = 1{,}033 \exp\left[\frac{539 - (3{,}5 \cdot 1{,}987 - 18)373}{1{,}987}\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{423}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{3{,}5 \cdot 1{,}987 - 18}{1{,}987} \ln \frac{423}{373}\right] \text{at} = 4{,}64 \text{ at}.$$

Der genaue Meßwert beträgt 4,85 at (vgl. Tafel 15). Die Abweichungen sind hauptsächlich auf die Annäherung durch das ideale Gas zurückzuführen. Hierdurch entsteht besonders in der Nähe des kritischen Zustandes ein größerer Fehler.

### 3.3.4. Kondensation bei adiabatischer Entspannung

Luft der Temperatur 40 °C enthalte Wasserdampf mit einem Partialdruck $P_0 = 0{,}075$ at (Sättigungsdruck). Durch eine Aufwärtsströmung dehnt sich die Luft adiabatisch aus und kühlt auf 10 °C ab. Der Partialdruck des Wasserdampfes sinkt dabei auf $P = 0{,}012$ at. Berechnen Sie den Anteil des Wasserdampfes, der als Nebel kondensiert. Die Verdampfungswärme des Wassers bei 10 °C beträgt 592 kcal kg$^{-1}$. Bei der Berechnung der Entropien sind nur die Translations- und Rotationsanteile zu berücksichtigen.

**Lösung**

Adiabatische Prozesse sind durch die Konstanz der Entropie ausgezeichnet. Wir betrachten 1 kmol Wasserdampf. Seine Entropie vor der Entspannung sei $S_{20}$. Durch die Entspannung wird der Anteil $x$ in Nebel, d. h. in die flüssige Phase umgewandelt. Bei der Umwandlung von 1 kmol Wasserdampf in Nebel verringert sich die Entropie um

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}. \tag{1}$$

Dabei bezeichnet $T$ die Umwandlungstemperatur. $S_2$ gibt die Entropie des abgekühlten und entspannten Dampfes an; $S_1$ bezeichnet die Entropie der flüssigen Phase. Die Entropie nach der adiabatischen Entspannung beträgt somit

$$xS_1 + (1 - x)S_2 = x\left(S_2 - \frac{Q}{T}\right) + (1 - x)S_2 = S_2 - \frac{xQ}{T}. \tag{2}$$

Das Gleichsetzen der Entropien vor und nach der adiabatischen Entspannung liefert

$$S_{20} = S_2 - \frac{xQ}{T}, \tag{3}$$

woraus folgt

$$x = \frac{S_2 - S_{20}}{Q}\, T. \tag{4}$$

Bei der Berechnung der Entropien des Dampfes beziehen wir uns wegen des niedrigen Druckes auf das ideale Gas. Nach (2.3.1./10) ändert sich je Kilomol der Translationsbeitrag der Entropie beim Übergang von einem Zustand $V_0$, $T_0$ in einen Zustand $V, T$ um

$$\Delta S_{\text{Tr}} = R \ln \left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{V}{V_0}\right]. \tag{5}$$

Der Rotationsbeitrag ändert sich nach (2.3.4./10) für 1 kmol um

$$\Delta S_{\text{Rot}} = R \ln \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{6}$$

Wegen

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}\,\frac{P_0}{P}$$

ergibt sich damit für die Änderung der Gesamtentropie

$$S_2 - S_{20} = \varDelta S = \varDelta S_{\mathrm{Tr}} + \varDelta S_{\mathrm{Rot}} = R\left(\ln\frac{P_0}{P} + 4\ln\frac{T}{T_0}\right). \tag{7}$$

Wir setzen (7) in (4) ein und erhalten für den gesuchten Anteil kondensierten Wasserdampfes

$$x = \frac{RT}{Q}\left(\ln\frac{P_0}{P} + 4\ln\frac{T}{T_0}\right). \tag{8}$$

Zahlen eingesetzt, folgt

$$x = \frac{1{,}987\cdot 283}{18\cdot 591}\left(\ln\frac{0{,}075}{0{,}012} - 4\ln\frac{313}{283}\right) = 0{,}075.$$

Die Entspannung und gleichzeitige Abkühlung bewirkt, daß 7,5% des Wasserdampfes als Nebel kondensieren.
Setzt man für die Entropie die Werte nach Tafel 15 ein, so folgt

$$x = \frac{18(2{,}13 - 1{,}97)}{18\cdot 591}\,283 = 0{,}077,$$

d. h. ein Anteil von 7,7%.

### 3.3.5. Dampfspeicher — Entropieänderung des Wassers

Ein Dampfspeicher enthält Wasser der Temperatur 250 °C, über dem Wasser gesättigten Dampf mit dem Druck $P_0 = 40{,}56$ at. Zur Arbeitsverrichtung wird Dampf entnommen und nach seiner Kondensation wieder in den Speicher zurückgeleitet. Im Speicher sinken durch diesen Prozeß die Temperatur auf 150 °C, der Druck auf $P = 4{,}85$ at. Berechnen Sie den Anteil $x$ des Wassers im Speicher, der dabei als Dampf neu gebildet wird. Die Verdampfungswärme bei 150 °C beträgt $Q = 504\ \mathrm{kcal\,kg^{-1}}$.

#### Lösung

Wir betrachten 1 kmol Wasser mit der Masse $m$. Die spezifische Wärmekapazität $c_1$ des Wassers setzen wir konstant gleich $c_1 = 1\ \mathrm{kcal\,kg^{-1}\,K^{-1}}$. Für die Entropieänderung $S - S_0$ bei der Abkühlung des Wassers von $T_0$ auf $T$ folgt damit

$$S - S_0 = mc_1\int\limits_{T_0}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{T} = mc_1\ln\frac{T}{T_0}$$

$$= -18\cdot 1\ln\frac{523}{423}\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}} = -3{,}82\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}}. \tag{1}$$

Der entnommene Dampf ist am Ende der Abkühlung durch neuen Dampf ersetzt worden. Die Entropie erhöht sich dabei je Kilomol um

$$\frac{Q}{T} = \frac{18\cdot 504}{423}\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}} = 21{,}45\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}}. \tag{2}$$

Je Kilomol des im Speicher enthaltenen Wassers werden $x$ kmol Dampf gebildet; es ergibt sich damit für den adiabatischen Prozeß die **Entropiebilanz**

$$(S_0 - S) = x\,\frac{Q}{T}, \quad \text{d.h.} \quad x = \frac{T(S_0 - S)}{Q}. \tag{3}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt aus (1) und (2)

$$x = \frac{3{,}82}{21{,}45} = 0{,}178.$$

17,8% des vorhandenen Wassers werden in Dampf umgewandelt. Mit den Zahlen nach Tafel 15, in der die Änderung der spezifischen Wärmekapazität mit der Temperatur berücksichtigt wird, erhält man aus (3)

$$x = \frac{423\,(0{,}667 - 0{,}439)\cdot 18}{504\cdot 18} = 0{,}192,$$

d. h. einen geringfügig höheren Prozentsatz.

### 3.3.6. Verflüssigung nach dem Gegenstromverfahren von Linde

Zur Erzeugung flüssigen Sauerstoffes wird dieser von $P_A = 250$ at auf $P_B = 1$ at gedrosselt entspannt und dabei in einem Gegenstromverfahren vorgekühlt (vgl. Bild 34). Berechnen Sie den Anteil des verflüssigten Sauerstoffes, wenn die Ausgangstemperatur $T_A = 273$ K beträgt. Sauerstoff ist dabei als VAN-DER-WAALSsches Gas zu behandeln. Als Endtemperatur ist die Verflüssigungstemperatur $T_B = 90$ K des Sauerstoffes einzusetzen. Die Wärmekapazität des Sauerstoffes bei konstantem Druck beträgt nach Tafel 10 $C_p = 3{,}5\,R$, die Verdampfungswärme 51 kcal kg$^{-1}$.

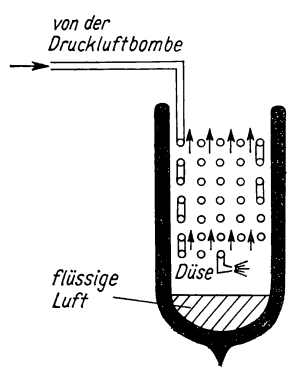



Bild 34. Schema der Verflüssigung nach LINDE. Der nichtverflüssigte Anteil strömt zwischen den Rohrwindungen nach oben.

**Lösung**

Der von links einströmende Sauerstoff wird durch das nach oben abströmende Gas vorgekühlt. Dieser Wärmetausch zwischen strömenden Arbeitsstoffen vollzieht sich bei konstantem Druck $P$. Es gilt daher nach dem I. Hauptsatz

$$(\delta Q)_P = (\mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V)_P = (\mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}P)_P = \mathrm{d}H_P = 0. \tag{1}$$

Die Enthalpie des Gesamtsystems bleibt unverändert. Was dem einströmenden Gas durch die Vorkühlung an Enthalpie entzogen wird, wird dem abströmenden Gas vollständig wieder zugeführt.
Wir können demzufolge den Anteil des verflüssigten Sauerstoffes auf Grund der **Enthalpiebilanz** bestimmen. Dabei haben wir zu berücksichtigen, daß das abströmende Gas nach seiner Entspannung auf den Enddruck $P_B$ wieder die Anfangstemperatur $T_A$ annimmt, wenn der Enthalpieunterschied im Gegenstromverfahren vollständig ausgenützt wird.
Schreiben wir $H = H(P, T)$ und bezeichnen den Anteil der verflüssigten Substanz mit $x$, so muß für 1 kmol gelten

$$H_2(P_A, T_A) = xH_1(P_B, T_B) + (1 - x)H_2(P_B, T_A) \tag{2}$$

(Index 1 flüssige, Index 2 gasförmige Substanz).
Um 1 kmol Gas bei dem Druck $P_B$ vom flüssigen in den gasförmigen Zustand umzuwandeln, ist die Verdampfungswärme $Q(P_B, T_B)$ zuzuführen. Man kann daher in (2) schreiben

$$H_1(P_B, T_B) = H_2(P_B, T_B) - Q(P_B, T_B). \tag{3}$$

(3) in (2) eingesetzt und nach $x$ aufgelöst, ergibt für den Anteil verflüssigten Gases

$$x = \frac{H_2(P_A, T_A) - H_2(P_B, T_A)}{H_2(P_B, T_B) - Q(P_B, T_B) - H_2(P_B, T_A)}. \tag{4}$$

Zur numerischen Auswertung der Gleichung (4) berücksichtigen wir, daß die Enthalpie $H_2(P_A, T_A)$ sich nicht ändert, wenn das Gas gedrosselt entspannt wird. Wir können daher schreiben

$$H_2(P_A, T_A) = H_2(P_B, T_A + \Delta T), \tag{5}$$

wobei $\Delta T$ die Temperaturänderung nach dem JOULE-THOMSON-Effekt angibt (siehe 3.2.5.). Für den Zähler in (4) folgt damit

$$H_2(P_A, T_A) - H_2(P_B, T_A) = H_2(P_B, T_A + \Delta T) - H_2(P_B, T_A) = \int_{T_A}^{T_A+\Delta T} C_p \, \mathrm{d}T. \tag{6}$$

Im Nenner ergibt sich

$$H_2(P_B, T_B) - H_2(P_B, T_A) = \int_{T_A}^{T_B} C_p \, \mathrm{d}T. \tag{7}$$

Damit erhalten wir aus (4) nach Ändern der Vorzeichen in Zähler und Nenner

$$\boxed{x = \frac{\int_{T_A}^{T_A+\Delta T} C_p \, \mathrm{d}T}{\int_{T_A}^{T_B} C_p \, \mathrm{d}T - Q(P_B, T_B)} = \frac{-\Delta T C_p}{(T_B - T_B) C_p + Q(P_B, T_B)}}. \tag{8}$$

Nach Problem 3.2.5. ist $\Delta T = -75$ K. Aus (8) ergibt sich mit den vorgegebenen Zahlen

$$x = \frac{75 \cdot 3{,}5 \cdot 1{,}987}{(273 - 90)\, 3{,}5 \cdot 1{,}987 + 32 \cdot 51} = 0{,}18.$$

18% des einströmenden Sauerstoffes werden im vorliegenden Fall durch das LINDEsche Verfahren verflüssigt.



## Aufgaben

A 3.3.1.* Entwickeln Sie ein Verfahren zur Bestimmung der VAN-DER-WAALSschen Größen $a$ und $b$ sowie der individuellen Gaskonstanten $R$ aus den Daten beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand.

A 3.3.2. Wie verändert sich der Siedepunkt des Chlors bei einer Druckzunahme von 1 at auf 2 at? Chlor ist als ideales Gas zu behandeln, das Volumen der Flüssigkeit zu vernachlässigen. ($Q = 62$ kcal kg$^{-1}$, $T = 238{,}2$ K)

A 3.3.3. Bestimmen Sie den Schmelzpunkt des Eises bei 2 at Druck. Für die Dichte des Eises ist $d = 0{,}9$ g cm$^{-3}$ zu setzen, für die Schmelzwärme 80 kcal kg$^{-1}$.

A 3.3.4. Bestimmen Sie die Verdampfungswärme des Wassers bei 50 °C.

A 3.3.5. Wie groß ist der Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei 50 °C?

A 3.3.6. Berechnen Sie die molare Wärmekapazität des Wasserdampfes für einen Prozeß, bei dem die Flüssigkeit ständig im Gleichgewicht mit ihrem gesättigten Dampf ist. Wie hoch ist diese Molwärme bei 100 °C? Das Gas ist als ideal zu behandeln, das Volumen der Flüssigkeit zu vernachlässigen.

A 3.3.7.* Wasserdampf und Wasser befinden sich während eines Prozesses ständig im Gleichgewicht. Berechnen Sie die Volumenänderung während dieses Prozesses bei einer Temperaturänderung von 100 °C auf 105 °C. Das Volumen der Flüssigkeit ist zu vernachlässigen, das Gas als ideal zu behandeln. ($Q = 539$ kcal kg$^{-1}$)

A 3.3.8. Berechnen Sie die Siedetemperatur des Wassers bei 750, 755, 765, 770 Torr Luftdruck.

A 3.3.9. Gesättigter Wasserdampf wird von 200 °C auf 150 °C abgekühlt, wobei der Sättigungsdruck von 15,86 at auf 4,85 at fällt. Berechnen Sie, wie groß der Anteil des Wasserdampfes ist, der dabei kondensiert.

A 3.3.10. Gesättigter Wasserdampf von 40,6 at wird in die freie Atmosphäre abgelassen. Berechnen Sie den Kondensationsanteil, wenn die Außentemperatur 0 °C beträgt. Welcher Unterschied ergibt sich, wenn für die Berechnung der Entropieänderung einmal das ideale Gas zugrunde gelegt wird, das andere Mal die Entropiewerte nach Tafel 15 verwendet werden?

A 3.3.11. Ein Dampfspeicher steht unter einem Druck von 87,6 at. Nach Dampfentnahme wird eine Temperatur von 150 °C gemessen. Berechnen Sie den Anteil neu gebildeten Dampfes.

A 3.3.12. Berechnen Sie den Anteil verflüssigten Stickstoffes nach dem Gegenstromverfahren. Die Ausgangstemperatur beträgt −20 °C, der Ausgangsdruck 150 at. Als Endtemperatur ist die Verflüssigungstemperatur des Stickstoffes −196 °C bei 1 at Druck zu setzen. ($C_p = 3{,}5\,R$, $a = 1{,}39$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}039$ m$^3$ kmol$^{-1}$; Siedewärme 47,6 kcal kg$^{-1}$)

## 3.4. Transportprozesse

### E Einführung

Diffusion, Wärmeleitung, innere Reibung sind Transporterscheinungen, deren theoretische Behandlung ein geeignetes Modell der Materie voraussetzt. Das einfachste Modell stellt die Moleküle als **starre Kugeln** dar, mit einem kinetisch wirksamen Durchmesser $2r_S$. Anziehungs- und Abstoßungskräfte können in erster Näherung vernachlässigt werden. Die betrachteten Moleküle seien gleich.
Um die Zahl der Stöße eines Teilchens zu berechnen, nimmt man zunächst an, daß nur dieses eine Teilchen beweglich ist, während die anderen an ihrem Ort verbleiben. Ein Zusammenstoß ist immer dann zu registrieren, wenn die Bahngerade des bewegten Schwerpunktes dem Schwerpunkt eines ruhenden Moleküls so nahe kommt, daß der Abstand beider Schwerpunkte kleiner als $2r_S$ ist (s. Bild 35). Es werden hiernach in der Zeit $\mathrm{d}t$ alle diejenigen Moleküle gestoßen, deren Schwerpunkte sich in einem Zylinder mit dem Durchmesser $4r_S$ und der Länge $v\,\mathrm{d}t$ befinden. Das Volumen dieses Zylinders beträgt

$$\mathrm{d}V = 4\pi r_S^2 v\,\mathrm{d}t. \tag{1}$$

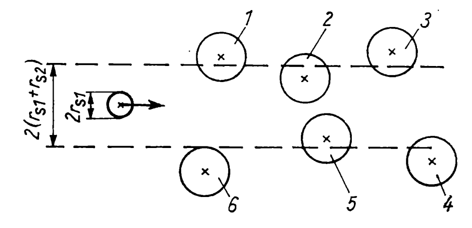



Bild 35. Modell des Zusammenstoßes zweier Moleküle (gestoßene Moleküle 2, 5). Bei gleichen Molekülen ist $r_{S1} = r_{S2} = r_S$.

Gibt $N_0$ die Zahl der Teilchen in einem Kubikmeter an, so erhält man daher für die Zahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit

$$\zeta = N_0 \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = 4\pi r_S^2 N_0 v. \tag{2}$$

Berücksichtigt man die Bewegung der übrigen Moleküle, so ist die Geschwindigkeit $v$ des Einzelteilchens durch die **Relativgeschwindigkeit**

$$v_r = \sqrt{(\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2)^2} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2\cos\vartheta} \tag{3}$$

zwischen zwei aufeinandertreffenden Teilchen zu ersetzen. $\mathfrak{v}_1$ und $\mathfrak{v}_2$ bezeichnen die Geschwindigkeiten der beiden Teilchen, $\vartheta$ den Stoßwinkel (vgl. Bild 36). Durch Mittelwertbildung über sämtliche Stoßrichtungen und sämtliche Geschwindigkeiten

entsprechend dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsgesetz ergibt sich

$$\bar{v}_r = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \sin\vartheta v_r f(v_1) f(v_2)\, dv_1\, dv_2\, d\vartheta\, d\varphi = \sqrt{2}\,\bar{v} = \sqrt{\frac{16RT}{\pi M_r}}. \tag{4}$$



Bild 36. Relativgeschwindigkeit.

Danach beträgt die Stoßzahl

$$\zeta = \sqrt{2}\cdot 4\pi r_S^2 N_0 \bar{v} = 16\sqrt{\frac{\pi RT}{M_r}}\, r_S^2 N_0, \tag{5}$$

d. h., gegenüber (2) tritt ein um den Faktor $\sqrt{2}$ vergrößerter Wert auf. $f(v)$ kennzeichnet in (4) die MAXWALL-BOLTZMANNsche Verteilungsdichte (2.1.3./4), $\bar{v}$ den Mittelwert (2.1.5./8) der Geschwindigkeit, $M_r$ die relative Molekülmasse des Gases. Als **Gesamtzahl der Stöße** zwischen gleichen Teilchen folgt je Sekunde und je Kubikmeter Gasraum

$$z = \frac{N_0}{2}\zeta = 8\sqrt{\frac{\pi RT}{M_r}}\, r_S^2 N^2. \tag{6}$$

Die **mittlere freie Weglänge** eines Teilchens erhält man, indem der zurückgelegte Weg durch die Stoßzahl dividiert wird. Aus (5) ergibt sich

$$\lambda = \lambda_{11} = \frac{\bar{v}}{\zeta} = \frac{1}{\sqrt{2}\cdot 4\pi r_S^2 N_0}. \tag{7}$$

Liegen **Teilchen zweier verschiedener Gase** 1 und 2 vor, so folgt analog (4) für die mittlere Relativgeschwindigkeit

$$\bar{v}_{12} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi}\left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}\right)} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}. \tag{8}$$

Als Wirkungsdurchmesser für Stöße zwischen Molekülen zweier verschiedener Gase hat man gemäß Bild 35 die Summe beider Radien $r_{S1} + r_{S2}$ zu setzen. Ein Teilchen 1 stößt damit $\zeta_{12}$-mal in einer Sekunde mit Teilchen 2 zusammen, wobei

$$\zeta_{12} = \pi(r_{S1} + r_{S2})^2 N_2 \bar{v}_{12} = 4\sqrt{\frac{\pi RT}{2}\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}\,(r_{S1} + r_{S2})^2 N_2 \tag{9}$$

gilt. Für die Gesamtzahl der Stöße 1 gegen 2 in 1 m³ Gas erhält man

$$\boxed{z_{12} = \sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)}\,(r_{S1}+r_{S2})^2 N_1 N_2}. \tag{10}$$

Bei ungleichmäßiger Verteilung der Teilchen definiert man als **Teilchenkonzentration** $N = N(P)$ im Punkte $P$ den Ausdruck

$$N = N(P) = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{\Delta N}{\Delta V}. \tag{11}$$

Dabei gibt $\Delta N$ die Zahl der Teilchen im Volumen $\Delta V$ an, das den Punkt $P$ umgibt. In den folgenden Betrachtungen wird eine Konzentrationsverteilung $N = N(z)$ vorausgesetzt.
Die Teilchen können sich im allgemeinen nach allen Richtungen bewegen. Sie transportieren dabei Masse, Energie, Wärme, Impuls usw. Allgemein wird die von einem Teilchen im Mittel bewegte **Transportgröße** mit $\Gamma$ bezeichnet.
Nach (2.5.3./5) beträgt die Zahl der Teilchen, die in der Zeit $\mathrm{d}t$ unter einem Einfallswinkel zwischen $\vartheta$ und $\vartheta + \mathrm{d}\vartheta$ auf das Flächenstück $\Delta A$ stoßen,

$$\mathrm{d}\nu = \frac{N}{2} \sin\vartheta \cos\vartheta\, v f(v)\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}v\, \mathrm{d}t \Delta A. \tag{12}$$

Ein Teilchen, das aus der Schicht $z$ unter dem Winkel $\vartheta$ auf die Schicht $z_0$ trifft (vgl. Bild 37), bringt die Transportgröße $\Gamma = \Gamma(z)$ mit. Nach dem TAYLORschen Satz ist

$$N(z)\Gamma(z) = N(z_0)\Gamma(z_0) + \Delta z \left(\frac{\partial N\Gamma}{\partial z}\right)_{z_0} + \cdots$$

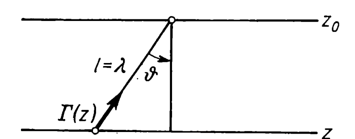


Bild 37. Teilchen zwischen zwei Stößen mit Transportgröße $\Gamma$.

Bild 37 entnimmt man

$$\Delta z = -l \cos\vartheta, \tag{13}$$

wobei für $l$ in erster Näherung die mittlere freie Weglänge

$$l = \lambda \tag{13a}$$

gesetzt wird. Aus (12) und (13) folgt daher für die in der Zeit $\mathrm{d}t$ durch die Fläche

$\Delta A$ übertragene Transportgröße

$$\mathrm{d}G = \int \Gamma \,\mathrm{d}\nu = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\pi \left[ N(z_0)\Gamma(z_0) - \lambda \cos\vartheta \left(\frac{\partial N\Gamma}{\partial z}\right)_{z_0} + \cdots \right] \times$$

$$\times \sin\vartheta \cos\vartheta v f(v)\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}t \Delta A. \tag{14}$$

Die einzelnen Integrationen ergeben

$$\int_0^\infty v f(v)\,\mathrm{d}v = \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}, \qquad \int_0^\pi \sin\vartheta \cos\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta = 0,$$

$$\int_0^\pi \sin\vartheta \cos^2\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta = \int_{-1}^1 y^2 dy = \frac{2}{3}.$$

Damit erhält man für die durch $\Delta A$ in der Zeit $\mathrm{d}t$ übertragene Transportgröße

$$\mathrm{d}G = -\frac{\lambda}{3} \bar{v} \left(\frac{\partial N\Gamma}{\partial z}\right)_{z_0} \Delta A \,\mathrm{d}t. \tag{15a}$$

Für die Stromdichte $j_z = j_z(z)$ des Transportvorganges folgt die

| | |
|---|---|
| **Transportgleichung** | $j_z = \frac{1}{\Delta A} \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = -\frac{\lambda \bar{v}}{3} \left(\frac{\partial N\Gamma}{\partial z}\right)_{z_0}$ |

(15)

Die $z$-Achse weist in (15) in die Richtung der Flächennormalen von $\Delta A$.

**Beispiel 20**

Ein Strömungsvorgang verlaufe in Richtung der $x$-Achse. Die Strömung ist an den einzelnen Stellen $z$ des Flußbettes unterschiedlich (vgl. Bild 38). Untersucht wird die Impulsübertragung in Richtung der $z$-Achse. Als Transportgröße des Einzelteilchens definiert man daher

$$\Gamma(z) = p_x(z).$$

Bild 38. Impulsübertragung bei einem Strömungsprozeß.

Nach der Transportgleichung folgt für die $z$-Komponente der Impulsstromdichte

$$j_z = -\frac{\lambda \bar{v}}{3} \frac{\partial [N(z) p_x(z)]}{\partial z},$$

für den in der Zeit $\mathrm{d}t$ in Richtung der $z$-Achse übertragenen Impuls

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}p_\mathrm{g} = \int p_x(z)\,\mathrm{d}\nu = j_z \Delta A\,\mathrm{d}t = -\frac{\lambda \bar{v}}{3} \frac{\partial [N(z) p_x(z)]}{\partial z} \Delta A\,\mathrm{d}t.$$

Dabei gibt $\Delta A$ die Größe des betrachteten Flächenstücks parallel zur $x$, $y$-Ebene an.



## Probleme

### 3.4.1. Stoßzahl und mittlere freie Weglänge für ein einheitliches Gas

Berechnen Sie die Stoßzahl eines Wasserstoffmoleküls bei der Temperatur $-20\,°\mathrm{C}$ und dem Druck 0,5 at. Wie groß ist die mittlere freie Weglänge $\lambda$? Welcher Wert ergibt sich für die Gesamtzahl der Stöße in 1 kmol Wasserstoff? Die Moleküle sind durch starre Kugeln gleicher Geschwindigkeit zu nähern, zwischen denen keine Kräfte wirken. Für den gaskinetischen Wirkungsdurchmesser ist $2r_\mathrm{S} = 2{,}7 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$ zu setzen.

#### Lösung

Wir betrachten zwei Teilchen, die sich mit den Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}_1$ und $\mathfrak{v}_2$ bewegen. Für den Betrag ihrer Relativgeschwindigkeit erhält man im Falle $v_1 = v_2 = v$

$$v_\mathrm{r} = \sqrt{(\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2)^2} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos\vartheta} = v\sqrt{2(1-\cos\vartheta)} = 2v \sin\frac{\vartheta}{2}, \quad (1)$$

wobei $\vartheta$ den Winkel zwischen beiden Geschwindigkeitsvektoren angibt. Durch Mittelung über sämtliche Stoßrichtungen folgt

$$\bar{v}_\mathrm{r} = 2v \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin\frac{\vartheta}{2} \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = 4v \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2\frac{\vartheta}{2} \cos\frac{\vartheta}{2}\,\mathrm{d}\frac{\vartheta}{2} = \frac{4}{3} v. \quad (2)$$

In einer Sekunde werden von einem herausgegriffenen Teilchen im Mittel alle diejenigen Moleküle gestoßen, deren Schwerpunkte sich innerhalb eines Kreiszylinders der Grundfläche $4\pi r_\mathrm{S}^2$ und der Höhe $\bar{v}_\mathrm{r}$ befinden. Enthält ein Kubikmeter $N_0$ Teilchen, so ergibt sich als Zahl der **Stöße eines Teilchens**

$$\zeta = \frac{16}{3} \pi r_\mathrm{S}^2 N_0 v. \quad (3)$$

Gegenüber (3.4./5) tritt also nur eine Abweichung um den Faktor $\sqrt{2}/1{,}33 \cdots = 1{,}06$ auf.

Für $v$ setzen wir den Mittelwert nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsgesetz (2.5./8)

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}. \tag{4}$$

$N_0$ finden wir nach dem Gasgesetz $N_0 = PV/kT$ mit $V = 1\ \mathrm{m}^3$. Damit folgt aus (3) für die Stoßzahl

$$\zeta = \frac{16}{3}\sqrt{\frac{2\pi N_A}{M_r kT}}\, P r_S^2. \tag{5}$$

Als mittlere freie Weglänge erhält man nach dem vorliegenden Modell

$$\lambda = \frac{3}{16\pi r_S^2 N_0} = \frac{3kT}{16\pi r_S^2 P}. \tag{6}$$

Die etwas genauere Formel (3.4./7) enthält noch den Faktor $4/3\sqrt{2} = 0{,}943$.
Ein Kilomol enthält $N_A$ Moleküle. Für die Gesamtzahl der Stöße, die je Sekunde in 1 kmol stattfinden, folgt

$$z = \frac{N_A}{2}\zeta. \tag{7}$$

Zahlen eingesetzt, ergibt

$$\zeta = \frac{16}{3}\sqrt{\frac{8\cdot 3{,}14\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}}{2{,}02\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 253}}\; 0{,}5\cdot 9{,}81\cdot 10^4 (1{,}375\cdot 10^{-10})^2\ \mathrm{s}^{-1} = 7{,}0\cdot 10^9\ \mathrm{s}^{-1},$$

$$\lambda = \frac{3\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 253}{16\cdot 3{,}14\cdot (1{,}35\cdot 10^{-10})^2\cdot 0{,}5\cdot 9{,}81\cdot 10^4}\ \mathrm{m} = 2{,}4\cdot 10^{-7}\ \mathrm{m},$$

$$z = 3{,}01\cdot 10^{26}\cdot 7{,}0\cdot 10^9\ \mathrm{s}^{-1} = 2{,}1\cdot 10^{36}\ \mathrm{s}^{-1}.$$

### 3.4.2. Wahrscheinlichkeit für stoßfrei durchlaufene Strecke $x$

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Heliumteilchen die Strecke $x = 1$ mm stoßfrei durchläuft? Berechnen Sie aus dem Ergebnis die mittlere freie Weglänge eines Teilchens. Die Temperatur des Heliums sei 273 K, der Druck 1 mbar. Der gaskinetische Wirkungsdurchmesser des Heliums bei 0 °C beträgt $2r_S = 2{,}18\cdot 10^{-10}$ m (vgl. Tafel 16).

**Lösung**

Analog dem vorangegangenen Problem werden zunächst sämtliche Teilchen bis auf eins als feststehend behandelt. Wir bezeichnen die Wahrscheinlichkeit, eine Strecke $x$ ohne Stoß zurückzulegen, mit $w(x)$. Als Wahrscheinlichkeit $w(x + \mathrm{d}x)$, die Strecke $x + \mathrm{d}x$ stoßfrei zu durchlaufen, folgt nach dem Multiplikationssatz (1.1./10)

$$w(x + \mathrm{d}x) = w(x \cap \mathrm{d}x) = w(x)\, w(\mathrm{d}x) \tag{1}$$

und durch TAYLORsche Entwicklung

$$w(x + \mathrm{d}x) = w(x) + \mathrm{d}x\,\frac{\mathrm{d}w(x)}{\mathrm{d}x} + \cdots. \tag{2}$$

Die höheren Glieder ... der TAYLORschen Entwicklung können unberücksichtigt bleiben, wenn $\mathrm{d}x$ hinreichend klein gewählt wird. Aus dem Vergleich von (1) und (2) erhält man

$$w(x)\, w(\mathrm{d}x) = w(x) + \mathrm{d}x \frac{\mathrm{d}w(x)}{\mathrm{d}x}. \tag{3}$$

Zur Berechnung der Größe $w(\mathrm{d}x)$ betrachten wir einen Zylinder mit der Grundfläche 1 m² und der Höhe $\mathrm{d}x$. Die Höhe $\mathrm{d}x$ können wir uns so klein denken, daß höchstens eine Schicht Teilchen darin Platz findet und sich daher die Projektionen der Deckungssphären nicht überlappen. Unter dieser Voraussetzung ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein einfallendes Heliumteilchen auf ein anderes stößt, gleich dem Verhältnis

$$1 - w(\mathrm{d}x) = \frac{\text{Summe der Deckungssphären}}{\text{Gesamtfläche}} = \frac{4\pi r_S^2 N_0\, \mathrm{d}x}{1}.$$

$N_0$ bezeichnet die Zahl der Teilchen in einem Kubikmeter.
Es ergibt sich somit

$$w(\mathrm{d}x) = 1 - 4\pi r_S^2 N_0\, \mathrm{d}x. \tag{4}$$

(4) in (3) eingesetzt, liefert die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}w(x)}{\mathrm{d}x} = -4\pi r_S^2\, N_0 w(x). \tag{5}$$

Daraus erhält man durch Integration

$$w(x) = C\mathrm{e}^{-4\pi r_S^2 N_0 x}. \tag{6}$$

Die Konstante $C$ folgt aus der Bedingung $w(0) = 1$. Damit erhält man $C = 1$. Das Integral über sämtliche durchlaufenen Wegstrecken ist von eins verschieden:

$$\int_0^\infty w(x)\, \mathrm{d}x = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-4\pi^2 r_S N_0 x}\, \mathrm{d}x = \frac{[-\mathrm{e}^{-4\pi r_S^2 N_0 x}]_0^\infty}{4\pi r_S^2 N_0} = \frac{1}{4\pi r_S^2 N_0}. \tag{7}$$

Man hat daher den Mittelwert der **stoßfrei** durchlaufenen Strecke gemäß

$$\bar{x} = \frac{\int_0^\infty x w(x)\, \mathrm{d}x}{\int_0^\infty w(x)\, \mathrm{d}x} \tag{8}$$

zu berechnen. Für das obere Integral ergibt sich

$$\int_0^\infty x \mathrm{e}^{-4\pi r_S^2 N_0 x}\, \mathrm{d}x = \mathrm{e}^{-4\pi r_S^2 N_0 x} \left[\frac{x}{4\pi r_S^2 N_0} + \frac{1}{16\pi^2 r_S^4 N_0^2}\right]_0^\infty = \frac{1}{16\pi r_S^4 N_0^2}. \tag{9}$$

(9) und (7) in (8) eingesetzt, folgt

$$\bar{x} = \frac{1}{4\pi r_S^2 N_0}. \tag{10}$$

Der sich ergebende Wert für die im Mittel stoßfrei zurückgelegte Strecke entspricht der mittleren freien Weglänge (3.1./3a) für den Fall, daß nur das betrachtete Teilchen beweglich ist, während

alle gestoßenen Moleküle ruhen. Berücksichtigt man die Beweglichkeit sämtlicher Teilchen, so hat man für die mittlere freie Weglänge nach (3.4./6) den Wert

$$\lambda = \frac{1}{4\pi \sqrt{2} N_0 r_S^2} \tag{11}$$

einzusetzen. Damit ergibt sich an Stelle von (6) für die gesuchte Wahrscheinlichkeit, den Weg $x$ stoßfrei zurückzulegen,

$$w(x) = e^{-\frac{x}{4\pi\sqrt{2}N_0 r_S^2}} = e^{-\frac{x}{\lambda}}. \tag{12}$$

Nach der Gasgleichung erhält man für die Zahl der Teilchen $N_0 = 1{,}81 \cdot 10^{22}\,\mathrm{m}^{-3}$. Damit folgt aus (11)

$$\lambda = \frac{1}{3{,}14 \cdot 1{,}41 \cdot 4 \cdot 1{,}81 \cdot 10^{22}\,(1{,}09 \cdot 10^{-10})^2}\,\mathrm{m} = 0{,}263\,\mathrm{mm}$$

und weiter aus (11)

$$w(10^{-3}\,\mathrm{m}) = e^{-\frac{10^{-3}}{0{,}263 \cdot 10^{3}}} = e^{-3{,}802} = 0{,}022.$$

Nur 2,2% der Heliumatome legen die Strecke $x = 1$ mm unter den gegebenen Verhältnissen stoßfrei zurück. Diese Größe ist nur über den Wirkungsdurchmesser von der Temperatur abhängig.

### 3.4.3. Stoßzahl bei zwei verschiedenen Gasen

3 l Wasserstoff und 1 l Stickstoff werden unter Normalverhältnissen miteinander vermischt. Berechnen Sie die Zahl der Stöße zwischen den Molekülen in einer Sekunde. Wie groß sind die mittleren Weglängen zwischen den Stößen verschiedener Teilchen? (Durchmesser der gaskinetischen Wirkungsquerschnitte: $2r_{S1} = 2r_{H2} = 2{,}75 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$, $2r_{S2} = 2r_{N2} = 3{,}75 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$; relative Molekülmassen $M_1 = M_{H2} = 2{,}02$, $M_2 = M_{N2} = 28{,}02$)

**Lösung**

Nach (3.4./9) beträgt die Stoßzahl eines Teilchens der Sorte 1 mit Teilchen der Sorte 2

$$\zeta_{12} = 4\sqrt{\frac{\pi RT}{2}\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}\,(r_{S1} + r_{S2})^2 N_2. \tag{1}$$

Für die Stoßzahl eines Teilchens 2 mit Teilchen 1 folgt ebenso, jedoch mit einem anderen Wert

$$\zeta_{21} = 4\sqrt{\frac{\pi RT}{2}\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}\,(r_{S1} + r_{S2})^2 N_1 = \zeta_{12}\frac{N_1}{N_2}. \tag{2}$$

Die Gesamtzahl der Stöße 1 gegen 2 ist nach (3.4./10), bezogen auf $V_0 = 1\,\mathrm{m}^3$,

$$z_{12} = \sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}\,(r_{S1} + r_{S2})^2 N_1 N_2. \tag{3}$$

Im vorliegenden Fall beträgt das gesamte Gasvolumen $V = 4\,\mathrm{l} = 4 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m}^3$. Für die Partialdrücke hat man $P_1 = 0{,}75 \cdot 1{,}033$ at, $P_2 = 0{,}25 \cdot 1{,}033$ at, für die Teilchenzahldichten

$$N_1 = \frac{P_1 V_0}{kT}, \quad N_2 = \frac{P_2 V_0}{kT} \qquad (V_0 = 1\,\mathrm{m}^3)$$

zu setzen. Als Zahl der Stöße zwischen Teilchen der Sorte 1 und Teilchen der Sorte 2 im Volumen $V = 4\,\mathrm{l}$ ergibt sich

$$V z_{12} = V \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} (r_{S1} + r_{S2})^2 \frac{P_1 P_2}{k^2 T^2}, \tag{4}$$

mit den gegebenen Werten

$$V z_{12} = 4 \cdot 10^{-3} \sqrt{8 \cdot 3{,}14 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 273 \left(\frac{1}{2{,}02} + \frac{1}{28{,}02}\right)} \frac{(2{,}75 + 3{,}75)^2}{4} \times$$

$$\times \frac{0{,}75 \cdot 0{,}25 \cdot (1{,}033 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4)^2}{(1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273)^2}\,\mathrm{s}^{-1} = 3{,}1 \cdot 10^{32}\,\mathrm{s}^{-1}.$$

Die mittlere freie Weglänge eines Teilchens 1 gegen Stöße mit Teilchen 2 beträgt nach (1) und (2.5./8)

$$\lambda_{12} = \frac{\bar{v}_1}{\zeta_{12}} = \frac{1}{\pi \sqrt{1 + \frac{M_1}{M_2}} (r_{S1} + r_{S2})^2 N_2}. \tag{5}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt für die mittlere freie Weglänge der Wasserstoffmoleküle gegen Stöße mit Stickstoffmolekülen

$$\lambda_{12} = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273 \cdot 4\,\mathrm{m}}{3{,}14 \sqrt{1 + \frac{2{,}02}{28{,}02}} (2{,}75 \cdot 10^{-10} + 3{,}75 \cdot 10^{-10})^2\, 1{,}033 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= 1{,}1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{m} = 0{,}11\,\mathrm{mm}.$$

Für die mittlere freie Weglänge der Stickstoffmoleküle gegen Stöße mit Wasserstoffteilchen erhält man

$$\lambda_{21} = \lambda_{12} \frac{\sqrt{1 + \frac{2{,}02}{28{,}02} \cdot 0{,}25}}{\sqrt{1 + \frac{28{,}02}{2{,}02} \cdot 0{,}75}}\,\mathrm{m} = 8{,}1 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m}.$$

### 3.4.4. Gaskinetischer Wirkungsdurchmesser aus der Zähigkeit

Zur Messung der Zähigkeit von Stickstoff wird die konstante Fallgeschwindigkeit $u$ kleiner Kugeln in der Stickstoffatmosphäre bestimmt. Der Durchmesser der Kugeln beträgt $2r = 0{,}2$ mm, die Dichte $\varrho = 0{,}7 \cdot 10^3\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$. Als Fallgeschwindigkeit wird ein mittlerer Wert $\bar{u} = 0{,}87\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ gemessen. Bestimmen Sie nach der Stokesschen Formel die Zähigkeit $\eta$ und schließen Sie daraus auf den Wirkungsdurchmesser der Stickstoffmoleküle. Die Temperatur bei der Messung betrug 20 °C.

**Lösung**

Wir bestimmen zunächst die Zähigkeit $\eta$ aus der Fallgeschwindigkeit $u$. Nach der STOKESschen Formel wirkt auf eine Kugel mit dem Radius $r$, die sich mit der Geschwindigkeit $u$ in einem Medium mit der Zähigkeit $\eta$ bewegt, die Reibungskraft

$$\boxed{F_R = 6\pi\eta r u \qquad \text{(STOKESsche Formel)}}. \tag{1}$$

Dem entgegen wirkt auf diese Kugeln im Erdschwerefeld die Kraft

$$F_S = mg = \frac{4}{3}\pi r^3 \varrho g, \tag{2}$$

wobei $\boxed{g = 9{,}81\ \mathrm{ms^{-2}}}$ die Fallbeschleunigung angibt. Beide Ausdrücke gleichgesetzt und nach der Zähigkeit aufgelöst, ergibt

$$\eta = \frac{2}{9}\frac{\varrho g r^2}{u}. \tag{3}$$

Zahlen eingesetzt, liefert

$$\eta = \frac{2 \cdot 0{,}7 \cdot 10^3 \cdot 9{,}81 \cdot 10^{-8}}{9 \cdot 0{,}87}\ \mathrm{Nsm^{-2}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{Nsm^{-2}}. \tag{4}$$

Die Zähigkeit ist durch die **innere Reibung** definiert. Betrachtet man in einem Gas oder in einer Flüssigkeit Schichten, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit $u = u(z)$ bewegen (vgl. Bild 38), so gilt für die Reibungskraft $F$ zweier solcher Schichten, die sich über eine Fläche $\Delta A$ berühren,

$$\boxed{F = -\eta \Delta A \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}}. \tag{5}$$

Die Kraft, welche eine Schicht auf die andere ausübt, erhält man aus der in der Zeiteinheit sich ergebenden Impulsänderung. Infolge der Wärmebewegung wechseln ständig Moleküle von der einen Schicht in die andere. Ein Teilchen, das aus der Schicht $z$ unter dem Winkel $\vartheta$ auf die Schicht $z_0$ trifft, bringt als Transportgröße $\Gamma$ die Impulskomponente

$$\Gamma = p(z) \tag{6}$$

mit. Für den in der Zeit $\mathrm{d}t$ durch die Fläche $\Delta A$ übertragenen Impuls $\mathrm{d}p_g$ folgt nach der Transportgleichung (3.4./15) bei konstanter Teilchenkonzentration $N(z) = N_0$

$$\mathrm{d}p_g = \mathrm{d}G = \int p_x(z)\,\mathrm{d}\nu = -\frac{\lambda}{3} N_0 \bar{v} \frac{\mathrm{d}p_x(z)}{\mathrm{d}z} \Delta A\,\mathrm{d}t. \tag{7}$$

Die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ des einzelnen Gasteilchens ist dabei zu unterscheiden von der Geschwindigkeit $u$ bewegter Kugeln oder verschiedener Luftschichten. $\lambda$ gibt die mittlere freie Weglänge der Teilchen an. Als Reibungskraft zwischen zwei aneinandergleitenden Schichten ergibt sich aus (7)

$$F = \frac{\mathrm{d}\int p_x(z)\,\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}t} = -\frac{\lambda}{3} N_0 \bar{v} \left(\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0} \Delta A. \tag{8}$$

Wir setzen in (8) $p_x = \mu u_x$ und vergleichen die für die Reibungskraft $F$ abgeleitete Formel (8) mit der nach (5) gültigen Beziehung. Damit erhalten wir

$$\eta = \frac{\lambda N_0 \mu \bar{v}}{3} = \frac{3\lambda\bar{v}}{3} = \frac{\lambda N_0 M_r \bar{v}}{3 N_A}. \tag{9}$$

$\varrho$ gibt die Dichte des Gases an. Die Formeln (2.5./8) und (3.4./7) eingesetzt, folgt

$$\boxed{\eta = \frac{1}{6}\sqrt{\frac{M_r kT}{\pi^3 N_A}}\,\frac{1}{r_S{}^2}} \tag{10}$$

bzw.

$$2r_S = \sqrt[4]{\frac{4M_r kT}{9\pi^3 N_A \eta^2}}. \tag{11}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen erhalten wir

$$2r_S = \sqrt[4]{\frac{4\cdot 28\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 293}{9\cdot 3{,}14^3\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}(1{,}75\cdot 10^{-5})^2}}\ \text{m} = 3{,}06\cdot 10^{-10}\ \text{m}.$$

Abweichungen sind begründet durch die Temperaturabhängigkeit des gaskinetischen Wirkungsdurchmessers (vgl. 3.5., 3.1.5.), die Wechselwirkung der Moleküle und die Ungenauigkeit der Näherung $\Delta z = -\lambda \cos\vartheta$ nach (3.4./13a).

### 3.4.5. Diffusionskoeffizient und Stoßquerschnitt — I. Ficksches Gesetz

Ein zylindrisches Gefäß (vgl. Bild 39) mit der Höhe $H = 0{,}2$ m und dem Querschnitt $A = 100\,\text{cm}^2$ enthält eine Zuckerlösung von 20 °C. Am Boden des Gefäßes beträgt die Konzentration 200 g/l. Sie nimmt zur Oberfläche nach einem Exponentialgesetz auf 0,1 g/l ab (vgl. 2.1.6.). Aus der Veränderung der Konzentration wird für den Boden des Gefäßes auf einen Massenstrom von 101 mg/h

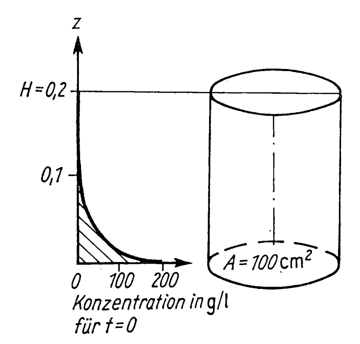



Bild 39. Diffusion in einem zylindrischen Gefäß.

geschlossen. Berechnen Sie daraus den Diffusionskoeffizienten der Zuckermoleküle. Wie groß ist der Durchmesser des Stoßquerschnittes ? Für die relative Molekülmasse des Zuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist $M_r = 342$ zu setzen.

**Lösung**

Das I. **Ficksche Gesetz** besagt die Proportionalität von **Teilchenstromdichte** $j_N$ und Konzentrationsänderung $\frac{\partial N}{\partial z}$:

$$\boxed{j_N = -D \frac{\partial N}{\partial z}}. \tag{1}$$

Die Größe $D$ wird als **Diffusionskoeffizient** definiert. Für die **Massenstromdichte** folgt aus (1)

$$j_M = \mu j_N = -D\mu \frac{\partial N}{\partial z}, \tag{2}$$

für den Massenstrom

$$i_M = -D\mu \frac{\partial N}{\partial z} A = -D \frac{\partial \varrho}{\partial z} A. \tag{3}$$

$\mu$ gibt die Teilchenmasse, $\varrho$ die Dichte an. Andererseits ergibt sich die Massenstromdichte aus der **Transportgleichung** (3.4./15), wenn man $\Gamma = \mu$, $j = j_M$ setzt:

$$j_M = -\frac{\lambda \bar{v}}{3} \mu \frac{\partial N(z)}{\partial z}. \tag{4}$$

Als Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten $D$ und den molekularen Größen $\lambda$ und $\bar{v}$ erhält man damit

$$\boxed{D = \frac{\lambda \bar{v}}{3}}. \tag{5}$$

Im vorliegenden Fall ist die Konzentration der Zuckermoleküle gegeben durch

$$N(z) = N_0 \mathrm{e}^{-cz} \tag{6}$$

mit

$$N_0 = \frac{200 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}}{342} \mathrm{m}^{-3} = 3{,}52 \cdot 10^{26} \mathrm{m}^{-3}, \tag{6a}$$

$$c = \frac{1}{H} \ln \frac{N_0}{N(H)} = \frac{1}{0{,}2} \ln 2000 \mathrm{m}^{-1} = 38{,}0 \mathrm{m}^{-1}. \tag{6b}$$

Die Konzentration des Lösungsmittels beträgt dagegen

$$N_{\mathrm{LM}} = \frac{1000}{18} 6{,}02 \cdot 10^{26} \mathrm{m}^{-3} = 3{,}33 \cdots 10^{28} \mathrm{m}^{-3},$$

ist also groß gegen die Konzentration der Lösung. Wir können daher Stöße zwischen den Zuckermolekülen bei der Berechnung der mittleren freien Weglänge $\lambda$ vernachlässigen und erhalten nach (3.4.3./5)

$$\lambda = \lambda_{12} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} N_{\mathrm{LM}} (r_{\mathrm{S1}} + r_{\mathrm{S2}})^2}. \tag{7}$$

$r_{S1}$ gibt dabei den Radius des gaskinetischen Wirkungsquerschnittes der Wasser-, $r_{S2}$ den der Zuckermoleküle an ($N_{LM}$ Zahl der Moleküle des Lösungsmittels). Für die mittlere Geschwindigkeit der Zuckermoleküle haben wir nach (2.5./8) zu setzen

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8\,RT}{\pi M_r}}. \tag{8}$$

Mit (7) und (8) folgt aus (5)

$$r_{S1} + r_{S2} = \sqrt[4]{\frac{4}{9}\,\frac{RT}{\pi^3 M_r N_{LM}^2 D^2}}. \tag{9}$$

Die vorgegebenen Zahlen eingesetzt, ergibt aus (3), nach $D$ aufgelöst,

$$D = \frac{-i_M}{A\mu\,\dfrac{\partial N}{\partial z}} = \frac{i_M}{A\mu N_0 c} = \frac{101\cdot 10^{-6}\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}}{60^2\cdot 10^{-2}\cdot 342\cdot 3{,}52\cdot 10^{26}\cdot 38} = 3{,}69\cdot 10^{-10}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}.$$

Aus (9) erhält man damit

$$r_{S1} + r_{S2} = \sqrt[4]{\frac{4}{9}\,\frac{8{,}314\cdot 10^3\cdot 293}{3{,}14^3\cdot 342\cdot(3{,}33\cdot 10^{28}\cdot 3{,}69\cdot 10^{-10})^2}}\ \mathrm{m} = 9{,}1\cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}.$$

## 3.4.6. II. Ficksches Gesetz

Berechnen Sie die Änderung der Konzentration einer Zuckerlösung bei 20 °C infolge der Diffusion. Die Anfangsbedingungen für $t = 0$ lauten: 200 g/l für $z = 0$, 0,1 g/l für $z = H = 0{,}2$ m, Abhängigkeit dazwischen exponentiell. Welche Konzentrationsänderung ergibt sich nach $\Delta t = 1$ h in halber Höhe des Gefäßes? Der Diffusionskoeffizient beträgt $D = 3{,}7\cdot 10^{-10}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}$.

### Lösung

Wir betrachten ein Raumgebiet mit der Grundfläche 1 m², das unten durch die Ebene $z$, oben durch die Ebene $z + \mathrm{d}z$ abgegrenzt wird (vgl. Bild 40). Die Stromdichte beträgt nach dem I. Fickschen Gesetz

$$j_N(z) = -D\,\frac{\partial N(z)}{\partial z}. \tag{1}$$

Sie gibt die Zahl der Teilchen an, die während einer Sekunde in der Höhe $z$ in das betrachtete Gebiet eintreten. Für die Zahl der in Höhe $z + \mathrm{d}z$ aus dem betrachteten Gebiet herausfliegenden Teilchen folgt in zweiter Näherung

$$j_N(z + \mathrm{d}z) = -D\,\frac{\partial N(z+\mathrm{d}z)}{\partial z} = -D\left[\frac{\partial N(z)}{\partial z} + \mathrm{d}z\,\frac{\partial^2 N(z)}{\partial z^2}\right]. \tag{2}$$

Als Differenz zwischen den unten einfliegenden und den oben ausfliegenden Teilchen erhält man somit

$$j_N(z) - j_N(z + \mathrm{d}z) = D\,\mathrm{d}z\,\frac{\partial^2 N(z)}{\partial z^2}. \tag{3}$$

Um diese Zahl erhöht sich die Zahl der Teilchen im Volumen $\mathrm{d}V = 1 \cdot 1\,\mathrm{d}z\,\mathrm{m}^3$. Im Raum $1\,\mathrm{m}^3$ erhöht sich die Konzentration gemäß (3) um

$$\boxed{\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{j_N(z) - j_N\,(z + \mathrm{d}z)}{\mathrm{d}z} = -\frac{\mathrm{d}j(z)}{\mathrm{d}z} = D\,\frac{\partial^2 N(z)}{\partial z^2}}\,. \tag{4}$$

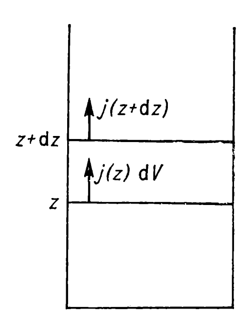



Bild 40. Zum II. Fickschen Gesetz.

Die Beziehung

$$\boxed{\frac{\partial N}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 N}{\partial z^2}} \tag{4a}$$

wird als II. Ficksches Gesetz bezeichnet. Sie entspricht der **Wärmeleitungsgleichung** für eine räumliche Variable. Gl. (4) in der Form

$$\boxed{\frac{\partial j(z)}{\partial z} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0} \tag{4b}$$

enthält einen Spezialfall der **Kontinuitätsgleichung**: Die Zunahme der Teilchenzahl in einem abgeschlossenen Gebiet ist durch die Differenz zwischen den ein- und ausströmenden Teilchen gegeben, wenn innerhalb dieses Gebietes keine Teilchen erzeugt oder vernichtet werden.
Für die Konzentration zur Zeit $\Delta t$ erhalten wir bei hinreichend kleinen Konzentrationsänderungen

$$N(z, \Delta t) = N(z, 0) + \Delta t\,\frac{\partial N(z, 0)}{\partial t}. \tag{5}$$

Im vorliegenden Fall ist

$$N(z, 0) = N_0 \mathrm{e}^{-cz}$$

mit $c = 38{,}0\,\mathrm{m}^{-1}$, $N_0 = 3{,}52 \cdot 10^{26}\,\mathrm{m}^{-3}$ nach 3.4.5. Aus dem II. Fickschen Gesetz (4a) ergibt sich damit

$$N(z, \Delta t) = N_0 \mathrm{e}^{-cz}(1 + \Delta t\,Dc^2).$$

Zahlen eingesetzt, folgt für die relative Konzentrationsänderung, wenn man mit $t = 1\,\mathrm{h} = 60 \cdot 60\,\mathrm{s}$

rechnet,

$$\frac{N(z, \Delta t) - N(z, 0)}{N(z, 0)} = \Delta t\, D c^2 = 60^2 \cdot 3{,}7 \cdot 10^{-10} \cdot 38{,}0^2 = 0{,}0019.$$

Gegenüber dem Anfangsgehalt hat sich also die Konzentration im Verlauf einer Stunde um 0,19% verändert.
Die vorgenommene Differenzenrechnung gilt für das Innere der Lösung. Sie setzt voraus, daß über den Zeitraum $\Delta t$ näherungsweise mit einer unveränderlichen räumlichen Verteilung $N(z)$ gerechnet werden kann, die Diffusion also innerhalb der Zeit $\Delta t$ keine wesentliche Veränderung bewirkt. In der vorliegenden Abschätzung bleibt unberücksichtigt, daß bei $z = H$ kein Zu- oder Abfließen von Masseteilchen möglich ist.

## 3.4.7.* Brownsche Molekularbewegung

Untersucht wird das Eindiffundieren von Gold in Blei bei einer Temperatur von 160 °C. Die Beobachtungen ergeben, daß in 25 Tagen die Goldatome sich im Mittel um 4,5 mm fortbewegt haben. Berechnen Sie daraus den Diffusionskoeffizienten $D$.

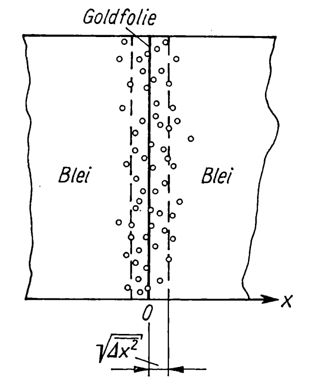



Bild 41. Räumliche und zeitliche Mittelwertbildung bei der Brownschen Molekularbewegung.

**Lösung**

Wir verknüpfen räumliche und zeitliche Mittelwertbildung (vgl. Bild 41). Dazu betrachten wir die Bewegung eines Teilchens innerhalb kurzer Zeitabschnitte $\Delta t_\nu$. In diesen erfährt das Teilchen Verschiebungen $\Delta x_\nu$. Beobachtet man die Bewegung über die Zeit

$$t = \sum_{\nu=1}^{n} \Delta t_\nu = n\,\Delta t, \tag{1}$$

so ergibt sich der Mittelwert

$$\bar{x} = \sum_{\nu=1}^{n} \overline{\Delta x_\nu} = 0. \tag{2}$$

Als mittleres Verschiebungsquadrat erhält man über die Zeit $t$

$$\overline{x^2} = \sum_{\nu=1}^{n} \overline{\Delta x_\nu^2} = n\,\overline{\Delta x^2}. \tag{3}$$

Dividiert man (3) durch (1), so folgt die Beziehung

$$\frac{\overline{x^2}}{t} = \frac{\overline{\Delta x^2}}{\Delta t}. \tag{4}$$

Aus dieser entnimmt man, daß bei den BROWNschen Bewegungen das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{x^2}$ proportional der Beobachtungszeit ist.
Wir beobachten die BROWNschen Bewegungen in einem kleinen Gebiet $\Delta V$ zwischen den Abszissenwerten $x$ und $x + \mathrm{d}x$. Die Teilchendichte in diesem Gebiet sei $N(x, t)$. Infolge der BROWNschen Bewegung haben **nach der Zeit $\Delta t$ sämtliche Teilchen dieses Gebiet verlassen** und sind durch andere aus der Nachbarschaft ersetzt worden. Es bzeichne $w_{\Delta t}(x', x)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte, daß ein Teilchen während der Zeit $\Delta t$ von $x'$ in das betrachtete Gebiet $\Delta V$ wandert. Die Zahl der im Zeitabschnitt $\Delta t$ zuwandernden Teilchen folgt damit aus

$$N(x, t + \Delta t) = \Delta N = \int w_{\Delta t}(x', x) N(x', t)\,\mathrm{d}x'. \tag{5}$$

Für die Änderung der Teilchenkonzentration in $\Delta V$ erhalten wir auf Grund unserer Überlegung

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{N(x, t + \Delta t) - N(x, t)}{\Delta t} = \frac{-N(x, t)}{\Delta t} + \frac{\Delta N}{\Delta t}. \tag{6}$$

Wir entwickeln mit Hilfe des TAYLORschen Satzes $N(x', t)$ in eine Reihe nach Potenzen von $\Delta x = x' - x$:

$$N(x', t) = N(x, t) + (x' - x)\,\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} + \frac{(x' - x)^2}{2}\,\frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial t^2} + \cdots. \tag{7}$$

(5) und (7) in (6) eingesetzt, liefert

$$\Delta t\,\frac{\partial N}{\partial t} = -N + N \int w\,\mathrm{d}x' + \frac{\partial N}{\partial x} \int \Delta x\,w\,\mathrm{d}x' + \frac{1}{2}\,\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \int \Delta x^2\,w\,\mathrm{d}x' \tag{8}$$

mit

$$N = N(x, t), \quad w = w_{\Delta t}(x', x).$$

Erstreckt man das Integral über den gesamten Raum, so folgt für die in (8) stehenden Integrale

$$\int w\,\mathrm{d}x' = 1, \quad \int \Delta x w\,\mathrm{d}x' = \overline{\Delta x} = 0, \quad \int \Delta x^2 w\,\mathrm{d}x' + = \overline{\Delta x^2}.$$

Damit ergibt sich aus (8) in Verbindung mit (4)

$$\frac{\partial N}{\partial t}\,\frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t}\,\frac{\partial^2 N}{\partial t^2} = \frac{\overline{x^2}}{2t}\,\frac{\partial^2 N}{\partial t^2}. \tag{9}$$

Durch Vergleich mit dem II. FICKschen Gesetz

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 N}{\partial t^2} \tag{3.4.6./4a}$$

erhält man für den Diffusionskoeffizienten

$$\boxed{D = \frac{\overline{x^2}}{2t}}. \tag{10}$$

Zahlen eingesetzt, folgt

$$D = \frac{(4{,}5 \cdot 10^{-3})^2}{2 \cdot 25 \cdot 24 \cdot 60^2}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}} = 4{,}7 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}.$$

### 3.4.8. Wärmestrom und spezifische Wärmeleitfähigkeit

Bestimmen Sie aus der Transportgleichung die spezifische Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ für Stickstoff bei 20 °C und vergleichen Sie den errechneten Wert mit dem Meßwert $\varkappa = 6 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{kcal\,m^{-1}\,s^{-1}\,K^{-1}}$. Welcher Wärmestrom fließt in der Zeit $\Delta t = 5$ min durch ein Rohr der Länge $l = 1$ m und dem Querschnitt $A = 100\ \mathrm{cm^2}$, wenn zwischen beiden Enden eine Temperaturdifferenz $\Delta T = 10$ °C besteht und der Temperaturabfall linear erfolgt? Führen Sie die Rechnung durch a) für ein mit Stickstoff gefülltes Rohr, b) für ein massives Glasrohr ($\varkappa = 2{,}1 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{kcal\,m^{-1}\,s^{-1}\,K^{-1}}$), c) für ein Rohr aus Silber ($\varkappa = 0{,}1\ \mathrm{kcal\,m^{-1}\,s^{-1}\,K^{-1}}$).

**Lösung**

Wir betrachten ein Gas, dessen Temperatur in Richtung der $z$-Achse abnimmt (vgl. Bild 42). Im Mittel ist daher die Innere Energie $\varepsilon$ eines Teilchens von seiner $z$-Koordinate abhängig:

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}(z). \tag{1}$$

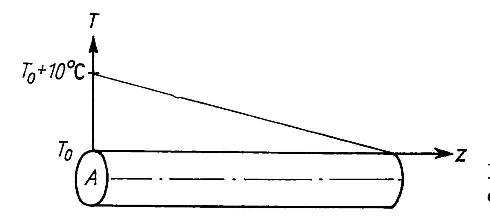



Bild 42. Temperaturabfall in einem Zylinder.

Die Innere Energie $\varepsilon$ eines Teilchens fassen wir als Transportgröße auf. Nach der Transportgleichung (3.4./15) erhalten wir für die Dichte des Energiestromes infolge der Molekülbewegung, die Teilchenkonzentration $N$ sei konstant,

$$j_z = -\frac{\lambda \bar{v} N}{3} \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}z}. \tag{2}$$

Andererseits ist analog dem I. Fickschen Gesetz (3.4.5./1) bei Transportvorgängen die Wärmestromdichte $j$ proportional dem Temperaturgefälle

$$j_z = -\varkappa \frac{\partial T}{\partial z}. \tag{3}$$

Wir vergleichen (2) und (3) miteinander und erhalten

$$\frac{\lambda \bar{v} N}{3} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} = \varkappa \frac{\partial T}{\partial z}. \tag{4}$$

Die Innere Energie $\varepsilon$ eines Teilchens können wir durch die Formel

$$\varepsilon = \frac{C_v T}{N_A} = \varrho \frac{c_v T}{N_0} \tag{5}$$

darstellen. Dabei bedeutet $\varrho = N_0 \mu = N_0 M_r / N_A$ die Dichte des Gases, $C_v$ seine molare Wärmekapazität, $c_v$ die spezifische Wärmekapazität für 1 g Gas. Somit folgt aus (4) für die Wärmeleitfähigkeit des Gases

$$\varkappa = \frac{\lambda \bar{v} \varrho c_v}{3} = \frac{N_0 \lambda \bar{v} C_v}{3 N_A}. \tag{6}$$

Durch Vergleich mit (3.4.4./3) ergibt sich als Beziehung zwischen der Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ und der inneren Reibung $\eta$

$$\boxed{\varkappa = \frac{C_v}{M_r} \eta = c_v \eta}. \tag{7}$$

Die innere Reibung des Stickstoffs beträgt nach (3.4.3./5) $\eta_{N_2} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{N\,s\,m^{-2}}$. Setzen wir $C_v = 5R/2$, so folgt für die Wärmeleitfähigkeit des Stickstoffs

$$\varkappa = \frac{5 \cdot 1{,}987 \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 28}\,\mathrm{kcal\,m^{-1}\,s^{-1}\,K^{-1}} = 3{,}1 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{kcal\,m^{-1}\,s^{-1}\,K^{-1}}.$$

Nach (7) müßte das Verhältnis $\varkappa/\eta c_v$ den Wert Eins haben. Tafel 18 gibt die Meßwerte u. a. für $N_2$, $H_2$, $O_2$. Das zugrunde gelegte statistische Modell zeigt somit im Rahmen der vorgenommenen Näherungen zwar größenordnungsmäßig Übereinstimmung, die Abweichungen gegenüber den genauen Meßwerten sind jedoch relativ groß.

Zur Berechnung des Wärmestromes gehen wir aus von der Beziehung (3) und setzen die angenommene lineare Temperaturverteilung

$$T(z) = T_0 - Cz, \quad \text{mit} \quad C = 10\,\mathrm{K\,m^{-1}} \tag{8}$$

ein. Es bezeichnet also $z = 0$ das wärmere, $z = 1$ das kältere Ende. Damit folgt für die in der Zeit $\Delta t = 5\,\mathrm{min} = 300\,\mathrm{s}$ durchströmende Wärmeenergie

$$Q_z = j_z A \Delta t = -\varkappa \frac{\partial T}{\partial z} A \Delta t = \varkappa \cdot 10\, A \Delta t. \tag{9}$$

Wir erhalten somit

$$Q_z = 6 \cdot 10^{-6} \cdot 10 \cdot 10^{-2} \cdot 3 \cdot 10^{2}\,\mathrm{kcal} = 0{,}18\,\mathrm{cal} \quad \text{für } N_2, \quad Q_z = 6{,}3\,\mathrm{cal} \quad \text{für Glas},$$

$$Q_z = 3{,}0\,\mathrm{kcal} \quad \text{für Ag}.$$



## Aufgaben

A 3.4.1. Berechnen Sie die Zahl der Stöße in 1 $cm^3$ Luft bei 0 °C Temperatur und 1 at Druck. Luft ist als einheitliches Gas zu behandeln, dessen Teilchen ein mittlerer Wirkungsdurchmesser $2r_S = 3{,}74 \cdot 10^{-10}$ m zukommt. Wie groß sind die mittlere Stoßzahl für ein Teilchen und die mittlere freie Weglänge? ($M_r = 29$)

A 3.4.2. Die Oberfläche einer Substanz enthalte Poren mit dem mittleren Durchmesser 0,1 mm. Wie stark ist Wasserstoff bei 0 °C zu entspannen, wenn die mittlere freie Weglänge mehr als das Zehnfache des Porendurchmessers betragen soll?

A 3.4.3. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Gasteilchen a) die Strecke $l = 10\,\lambda$, b) $l = 0{,}1\,\lambda$ stoßfrei durchläuft?

A 3.4.4. 1 $m^3$ Helium stehe unter dem Druck 1 mbar und habe die Temperatur 273 K. Wie groß ist die Zahl der Teilchen, die im Zeitraum einer Sekunde die Strecke 1 cm stoßfrei durchlaufen? ($M_r = 4{,}00$, $2r_S = 2{,}18 \cdot 10^{-10}$ m)

A 3.4.5. Berechnen Sie die Zahl der Stöße in einem Gasgemisch aus $CO_2$ und $H_2$. Wie groß sind die mittleren freien Weglängen für Stöße mit fremden Molekülen? (Volumen $V = 2$ l, Temperatur $T = 273$ K; $CO_2$: $P_1 = 1$ at, $M_1 = 44$, $2r_{S1} = 4{,}6 \cdot 10^{-10}$ m; $H_2$: $P_2 = 2$ at, $M_2 = 2$, $2\,r_{S2} = 2{,}7 \cdot 10^{-10}$ m)

A 3.4.6. Berechnen Sie die Zähigkeit von $CO_2$ bei 0 °C. ($2r_S = 4{,}6 \cdot 10^{-10}$ m, $M_r = 44$)

A 3.4.7. Die Zähigkeit der Luft bei 20 °C beträgt $\eta = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ N s $m^{-2}$. Berechnen Sie, welchen Durchmesser Schwebekugeln der Dichte $\varrho = 1$ g $cm^{-3}$ nicht überschreiten dürfen, wenn ihre Fallgeschwindigkeit weniger als 0,1 m $s^{-1}$ betragen soll.

A 3.4.8. Wasser enthält am Boden eines 50 cm hohen Gefäßes Kochsalz in der Konzentration 100 g/l. An der Oberfläche beträgt die Konzentration 1 g/l. Berechnen Sie den Teilchen- und den Massenstrom, wenn der Konzentrationsabfall linear erfolgt und der Querschnitt des Gefäßes 100 $cm^2$ beträgt. ($D = 10^{-9}$ $m^2$ $s^{-1}$, $M_r = 58{,}4$)

A 3.4.9. Der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs in Luft beträgt bei 0 °C und 1 atm Druck $D = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$ $m^2$ $s^{-1}$. Berechnen Sie daraus den Stoßdurchmesser $r_{S1} + r_{S2}$ unter der Voraussetzung, daß $H_2$ nur in geringer Konzentration vorhanden ist.

A 3.4.10. In einem 10 m langen Behälter befindet sich Luft mit einem geringen Zusatz Wasserstoff. Der Partialdruck des Wasserstoffes verändert sich nach einem Exponentialgesetz von 0,01 at am linken Ende auf 0,1 at am rechten Ende. Wie groß ist nach dem II. Fickschen Gesetz der Partialdruck des $H_2$ in der Mitte des Gefäßes zu Beginn der Untersuchung und nach $t = 100$ s? ($D = 7 \cdot 10^{-6}$ $m^2$ $s^{-1}$)

A 3.4.11.* Für das Eindiffundieren von Gold in flüssiges Blei beträgt die Diffusionskonstant bei 500 K $D = 3{,}6 \cdot 10^{-9}$ $m^2$ $s^{-1}$. Welches mittlere Verschiebungsquadrat ergibt sich nach 20 Stunden, d. h., wie weit diffundieren die Goldatome in das Blei im Verlauf von 20 Stunden?

A 3.4.12.* Beobachtet wird die Verfärbung von Kaliumbromid infolge des Eindiffundierens von Kalium. Die Diffusionskonstante für diesen Vorgang beträgt bei 380 °C $D = 5 \cdot 10^{-8}$ $m^2$ $s^{-1}$. Über welche Zeit ist die Untersuchung zu erstrecken, wenn ein Eindiffundieren von 10 cm beobachtet werden soll?

A 3.4.13. Berechnen Sie den Wärmestrom durch eine Messingplatte von 2 $m^2$ Grundfläche und 5 cm Dicke, wenn bei linearem Temperaturabfall die Temperaturdifferenz zwischen der oberen und der unteren Seite 100 °C beträgt. ($\varkappa = 100$ kcal $m^{-1}$ $h^{-1}$ $K^{-1}$)

## 3.5. Korrekturen bei der Berechnung molekularer Größen aus Transportvorgängen

### E Einführung

Die Berücksichtigung der zwischen den Molekülen wirkenden Anziehungskräfte auf Grund des starr-elastischen Kugelmodells führt zur **Sutherland-Korrektur**. Sie besteht in einem Zusatzglied im Nenner der Formel für die mittlere freie Weglänge:

$$\boxed{\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}\,\pi\, v_0^2\, N_0 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}}. \tag{1}$$

Es ist also $2r_S$ zu ersetzen durch

$$\boxed{2r_S = 2r_0 \sqrt{1 + \frac{C}{T}}}. \tag{1a}$$

Aus der SUTHERLAND-Konstanten (Verdoppelungstemperatur)

$$C = -\frac{2}{3k} E_{pot}(2r_0) \tag{2}$$

läßt sich das Potential der Wechselwirkung zwischen Molekülen berechnen (vgl. 3.5.1.).

Als **Persistenz** der Molekulargeschwindigkeiten bezeichnet man die Tendenz der Teilchen, nach dem Stoß ihre ursprüngliche Geschwindigkeit weitgehend beizubehalten. Eine vollständige Umkehr der Bewegungsrichtung erfolgt nur nach zentralem Stoß. Im allgemeinen liegen streifende Stöße vor, wobei die Geschwindigkeit nach Richtung und Betrag nur wenig geändert wird.

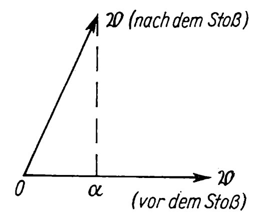



Bild 43. Persistenz der Molekulargeschwindigkeit.

Als Maß der Persistenz definiert man das Verhältnis

$$\frac{\alpha}{\|\mathfrak{v}\|} = \frac{\text{Geschwindigkeitskomp. nach dem Stoß in ursprüngl. Richtung}}{\text{Geschwindigkeitsbetrag vor dem Stoß}}$$

(vgl. Bild 43). Durch Mitteilung über sämtliche Bewegungsrichtungen und sämtliche Geschwindigkeiten der stoßenden Moleküle gelangt man für das starr-elastische Modell zu dem Zahlenwert

$$\boxed{\overline{\left(\frac{\alpha}{v}\right)} = 0{,}406} \,. \tag{3}$$

Die Persistenz der Molekulargeschwindigkeiten macht es erforderlich, die bei vorangegangenen Stößen übertragenen Transportgrößen statistisch mit zu erfassen. Unter Berücksichtigung der SUTHERLAND-Korrektur und der Persistenz gelangt man nach dem starr-elastischen Kugelmodell für den Zähigkeits- und den Diffusionskoeffizienten zu Formeln, die noch einen Fehler bis 20% aufweisen. Eine genauere Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten ist nach CHAPMAN, MASON und RICE zu erzielen, wenn Anziehungs- und Abstoßungskräfte im Rahmen des LENNARD-JONES-Modells oder des BUCKINGHAM-Modells berücksichtigt werden. Für die Viskosität ergibt sich damit an Stelle von (3.4.4./9) die Formel

$$\boxed{\eta = \frac{5\pi}{32} \frac{\lambda N_0 M_r \bar{v}}{N_A}} \,, \tag{4}$$

d. h., der Faktor 1/3 ist durch $5\pi/32 = 0{,}491$ zu ersetzen.
Als Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten $D$ und der Zähigkeit $\eta$ erhält man

$$D = \gamma \frac{\eta}{\varrho} . \tag{5}$$

In Abhängigkeit vom zugrunde liegenden Modell hat $\gamma$ einen Wert innerhalb der Grenzen

$$1{,}25 \leqq \gamma \leqq 1{,}54 \tag{6}$$

(vgl. 3.5.3.). $\eta$ geht aus (4) in Verbindung mit (1) und (2.1.5./8) hervor.
Die Abweichungen bei der Wärmeleitfähigkeit sind durch Persistenz und SUTHERLAND-Korrektur allein nicht zu erklären. Sie finden ihre Deutung in der MAXWELLschen Verteilung der Geschwindigkeiten und dem hiermit verbundenen Transport von translatorischer Energie $\frac{\mu}{2} v^2$. Dieser ist gegenüber dem Transport von rotatorischer Energie $\frac{J^2}{2} \dot{\varphi}^2$ begünstigt. An Stelle von (3.4.8./7) bzw. (3.4.8./8) ergibt sich infolgedessen für die Wärmeleitfähigkeit die Formel

$$\boxed{\varkappa = \delta \eta c_v} \,, \tag{7}$$

wobei $\eta$ wieder aus (4) zu entnehmen ist. $\delta$ hat nach EUCKEN die Bedeutung

$$\boxed{\delta = \delta_1 \left(\frac{9}{4} \frac{C_p}{C_v} - \frac{5}{4}\right)} \,. \tag{8}$$

Die Größe $\delta_1$ kann in erster Näherung gleich eins gesetzt werden. Sie hängt geringfügig vom Exponenten $n$ des abstoßenden Potentials ab.
Theoretisch werden die Transportkoeffizienten mit Hilfe der **Boltzmann-Gleichung**, einer Integro-Differentialgleichung berechnet. Sie vermittelt den Zusammenhang zwischen der orts- und geschwindigkeitsabhängigen Verteilungsdichte und den molekularen Eigenschaften der Teilchen.

# P Probleme

## 3.5.1. Moleküldurchmesser, Wirkungsdurchmesser und Potential aus der Zähigkeit

Es wird eine Meßkurve $\eta = \eta(T)$ der Zähigkeit von Luft in Abhängigkeit von der Temperatur $T$ aufgenommen. Der $\chi^2$-Test bestätigt die Abhängigkeit in der Form

$$\boxed{\eta(T) = \text{const}\,\frac{\sqrt{T}}{1+\dfrac{C}{T}}}\,.$$

Aus den Untersuchungen ergibt sich für $T_1 = 300\,\text{K}$ die Zähigkeit $\eta_1(T_1) = 1{,}86 \cdot 10^{-5}\,\text{N s m}^{-2}$, für $T_2 = 400\,\text{K}$ die Zähigkeit $\eta_2(T_2) = 2{,}30 \cdot 10^{-5}\,\text{N s m}^{-2}$. Luft wird als einheitliches Gas mit der relativen Molekülmasse 29,0 aufgefaßt. Berechnen Sie aus den Meßwerten den Wirkungsdurchmesser für 0 °C und für $T = \infty$ sowie das Potential $E_{\text{pot}}$ im Gleichgewichtsabstand.

### Lösung

Wir wenden Formel (3.5./4) an und setzen darin für die mittlere freie Weglänge $\lambda$ (3.5./1), für die mittlere Geschwindigkeit (2.1.5./8) ein. Damit folgt

$$\eta = \frac{5}{16}\sqrt{\frac{M_r kT}{\pi N_A}}\,\frac{1}{1+\dfrac{C}{T}}\,\frac{1}{4r_0^2}\,. \tag{1}$$

Mit den gemessenen Wertepaaren $T_1$, $\eta_1$ und $T_2$, $\eta_2$ ergibt sich daraus

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}\,\frac{1+\dfrac{C}{T_2}}{1+\dfrac{C}{T_1}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{T_2 + C}{T_1 + C}\,. \tag{2}$$

Nach $C$ aufgelöst, erhält man unter Anwendung von (3.5./2)

$$C = -\frac{2}{3}\,\frac{E_{\text{pot}}(2r_0)}{k} = \frac{\eta_2 T_1^{\frac{3}{2}} T_2 - \eta_1 T_1 T_2^{\frac{3}{2}}}{\eta_1 T_2^{\frac{3}{2}} - \eta_2 T_1^{\frac{3}{2}}}\,. \tag{3}$$

Einsetzen von Zahlen liefert als SUTHERLAND-Konstante der Luft

$$C = \frac{2{,}30 \cdot 10^{-5} \cdot 300^{\frac{3}{2}} \cdot 400 - 1{,}86 \cdot 10^{-5} \cdot 300 \cdot 400^{\frac{3}{2}}}{1{,}86 \cdot 10^{-5} \cdot 400^{\frac{3}{2}} - 2{,}30 \cdot 10^{-5} \cdot 300^{\frac{3}{2}}} \text{ K} = 108 \text{ K}. \tag{3a}$$

Daraus erhält man

$$E_{\text{pot}}(2r_0) = -\frac{3}{2}\, kC = -\frac{3}{2} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 108 \text{ J} = -2{,}24 \cdot 10^{-21} \text{ J}. \tag{3b}$$

Damit sind in (1) sämtliche Größen bis auf den Molekülradius $r_0$ bekannt. Wir lösen nach diesem auf und erhalten

$$2r_0 = \sqrt[4]{\frac{25 M_r kT}{256 \pi N_A \eta^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)^2}}. \tag{4}$$

Einen der gemessenen Werte in (4) eingesetzt, ergibt in Verbindung mit (3a)

$$2r_0 = \sqrt[4]{\frac{25 \cdot 29 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{256 \cdot 3{,}14 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot (1{,}86 \cdot 10^{-5})^2 \left(1 + \frac{108}{300}\right)^2}} \text{ m} = 3{,}14 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

$r_0$ ist identisch mit dem Wirkungsradius für $T = \infty$. Für den von der Temperatur abhängigen Wirkungsradius $r_S$ folgt bei $T = 273$ K

$$r_S = r_0 \sqrt{1 + \frac{C}{T}} = 1{,}57 \cdot 10^{-10} \sqrt{1 + \frac{108}{273}} \text{ m} = 1{,}85 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

## 3.5.2.* Sutherland-Korrektur

Es ist ein Modell der SUTHERLAND-Korrektur zu entwickeln. Wie groß ist die mittlere freie Weglänge $\lambda$ eines Wasserstoffmoleküls bei $-20\,°\text{C}$ und $P = 0{,}5$ at? Aus Messungen der Zähigkeit nach 3.5.1. ergibt sich $2r_0 = 2{,}40 \cdot 10^{-10}$ m, $C = 84$ K.

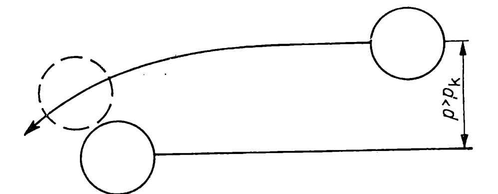



Bild 44. Ablenkung eines bewegten Moleküls durch gegenseitige Anziehung.

**Lösung**

Infolge der Kräfte zwischen den Molekülen werden Teilchen aus ihrer Bewegungsrichtung abgelenkt. Das Teilchen 1 fliege ohne Ablenkung durch molekulare Kräfte im Abstand $p$ am Teilchen 2 vorbei (vgl. Bild 44). Für die Bahn des abgelenkten Teilchens gilt nach dem Flächensatz

(vgl. Bild 45)

$$\frac{d\mathfrak{A}}{dt} = \frac{1}{2}\,\mathfrak{r} \times \frac{d\mathfrak{r}}{dt} = \text{const}, \tag{1}$$

wobei $d\mathfrak{A}$ die in der Zeit $dt$ vom Radiusvektor $\mathfrak{r}$ überstrichene Fläche angibt. (Der Vektor $d\mathfrak{A}$ steht senkrecht zur Bahnebene.) Bezeichnet $d\varphi$ den in der Zeit $dt$ zurückgelegten Umlaufwinkel, so folgt wegen

$$dr = r\,\frac{\sin d\varphi}{\sin[\pi - (\mathfrak{r}, d\mathfrak{r}) - \varphi]} = r\,\frac{d\varphi}{\sin(\mathfrak{r}, d\mathfrak{r})} \tag{2}$$

aus (1) für die überstrichene Fläche

$$dA = \frac{1}{2}\,|\mathfrak{r} \times d\mathfrak{r}| = \frac{1}{2}\,r \sin(\mathfrak{r}, d\mathfrak{r})\,dr = \frac{1}{2}\,r^2\,d\varphi \quad \text{bzw.} \quad \frac{dA}{dt} = \frac{1}{2}\,r^2\dot{\varphi}. \tag{3}$$

Andererseits ergibt sich für ein weit entferntes Teilchen, das sich mit der relativen Geschwindigkeit $v$ dem zweiten Teilchen nähert,

$$dA = \frac{1}{2}\,p\,|d\mathfrak{r}| \quad \text{bzw.} \quad \frac{dA}{dt} = \frac{1}{2}\,pv. \tag{4}$$

Daraus erhält man

$$r^2\dot{\varphi} = pv. \tag{5}$$

Die kinetische Energie errechnet sich nach Bild 45 aus

$$\frac{\mu}{2}\left(\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}\,\frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1 + \mu_2}\,(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2); \tag{6}$$

$\mu$ gibt die reduzierte Masse beider Teilchen an. Nach dem Energiesatz folgt wegen $E_{\text{pot}}(\infty) = 0$

$$\frac{1}{2}\,\mu(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + E_{\text{pot}}(r) = \frac{1}{2}\,\mu v^2. \tag{7}$$

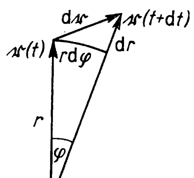



Bild 45. Zur Ableitung der Flächengeschwindigkeit. Man beachte $|d\mathfrak{r}| \neq dr$

Wenn man auf Grund von (5) die Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ durch die Anfangsgeschwindigkeit $v$ und den Stoßparameter $p$ ausdrückt, ergibt sich

$$\frac{\mu}{2}\,v^2 - \frac{\mu}{2}\,\dot{r}^2 - E_{\text{pot}}(r) = \frac{\mu}{2}\,v^2\,\frac{p^2}{r^2}. \tag{8}$$

Wir bestimmen den Stoßparameter $p = p_K$, für den die beiden Teilchen gerade aneinander vorbeigleiten. Liegen zwei verschiedenartige Teilchen mit den Moleküldurchmessern $2\,r_1$ und $2\,r_2$ vor, so muß im Falle des streifenden Stoßes, d. h. für $r = r_1 + r_2$, die Bedingung $\dot{r} = 0$ erfüllt

sein. Damit folgt aus (8) für den Stoßparameter $p_k$

$$p_k^2 = (r_1 + r_2)^2 \left[1 - 2 \frac{E_{\text{pot}}(r_1 + r_2)}{\mu v^2}\right]. \tag{9}$$

Für den Mittelwert der kinetischen Energie gilt nach (2.1.5./8)

$$\frac{\mu}{2} \overline{v^2} = \frac{\mu}{2} \left(\overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}\right) = \frac{\mu}{2} \frac{3}{2} kT \left(\frac{2}{\mu_1} + \frac{2}{\mu_2}\right) = \frac{3}{2} kT. \tag{10}$$

Damit erhalten wir aus (9)

$$p_k = (r_1 + r_2) \sqrt{1 - \frac{2}{3} \frac{E_{\text{pot}}(r_1 + r_2)}{kT}} = (r_1 + r_2) \sqrt{1 + \frac{C}{T}}. \tag{11}$$

Die SUTHERLAND-Konstante $C$ ist positiv, da in (11) die potentielle Energie $E_{\text{pot}}$ negativ ist. Infolge der gegenseitigen Wechselwirkung zwischen den Molekülen wird der gaskinetische Wirkungsdurchmesser vergrößert. Ein Stoß kann auch dann registriert werden, wenn die Teilchen ohne gegenseitige Wechselwirkung aneinander vorbeifliegen würden.
Für die mittlere freie Weglänge bei Stößen zwischen gleichartigen Teilchen hat man somit an Stelle der Formel (3.4./7) zu schreiben

$$\lambda_{11} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r_0^2 N_0 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}. \tag{12}$$

Zahlen eingesetzt, folgt

$$\lambda_{11} = \frac{1 \cdot 253 \text{ m}}{1{,}41 \cdot 3{,}14 \cdot (2{,}40 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 1{,}41 \cdot 10^{25} \cdot 337} = 2{,}09 \cdot 10^{-7} \text{ m}, \tag{12a}$$

also eine geringe Abweichung gegenüber 3.4.1.

## 3.5.3. Diffusionskoeffizient unter Berücksichtigung der Sutherland-Korrektur und der Persistenz

Berechnen Sie den Diffusionskoeffizienten nach dem starr-elastischen Modell unter Berücksichtigung der SUTHERLAND-Korrektur und der Persistenz. Wie groß ist $D$ für $H_2$ bei 0,5 at Druck und $-20\,°C$ Temperatur?

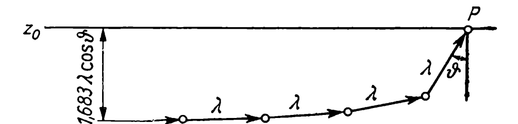



Bild 46. Herkunftsebene bei der Berechnung von Transportgrößen unter Berücksichtigung der Persistenz.

**Lösung**

In Bild 46 gelangt das betrachtete Teilchen nach einem Stoß beim Punkt $P$ zur Fläche $z = z_0$, d. h., es kommt aus der Ebene $z_1 = z_0 - \lambda \cos \vartheta$. Dorthin gelangt es bei Berücksichtigung der Persistenz aus der Ebene

$$z_2 = z_0 - \lambda \cos \vartheta - 0{,}406 \lambda \cos \vartheta = z_0 - \lambda \cos \vartheta (1 + 0{,}406).$$

Weitere Stöße zurückgerechnet, ergibt als Herkunftsebene nach $n$ Stößen

$$z_n = z_0 - \lambda \cos\vartheta (1 + 0{,}406 + 0{,}406^2 + \cdots + 0{,}406^{n-1}),$$

im Grenzfall

$$\lim_{n\to\infty} z_n = z_0 - \lambda \cos\vartheta \frac{1}{1 - 0{,}406} = z_0 - 1{,}683\, \lambda \cos\vartheta .$$

Infolge der Persistenz wird also in bezug auf den Diffusionskoeffizienten die mittlere freie Weglänge scheinbar um den Faktor 1,683 vergrößert. An Stelle (3.4.5./4) hat man daher nach dem starr-elastischen Kugelmodell für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{1{,}683\, \lambda \bar{v}}{3}$$

zu schreiben.
Die Berücksichtigung der SUTHERLAND-Korrektur erfolgt in der Formel für die mittlere freie Weglänge. Nach (3.5.1./12) und (2.1.5./8) folgt als Diffusionskoeffizient nach dem starr-elastischen Modell

$$\boxed{D = \frac{1{,}683\, \lambda}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} = \frac{2 \cdot 1{,}683 \sqrt{RT}}{3 \cdot \pi^{\frac{3}{2}}\, 4 r_0^2 \sqrt{M_r} N_0 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}} .$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte erhält man bei Berücksichtigung von (3.5.2./12a)

$$D = \frac{1{,}683 \cdot 2{,}07 \cdot 10^{-7}}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 253}{3{,}14 \cdot 2{,}02}}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}} = 1{,}91 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}.$$

### 3.5.4. Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur

Bestimmen Sie die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff bei 500 K Temperatur. Untersuchen Sie die auftretenden Korrekturfaktoren. ($2r_0 = 2{,}40 \cdot 10^{-10}$ m, $C = 84$ K, $C_v = 5R/2$, $C_p = 7R/2$)

**Lösung**

Nach EUCKEN (3.5./7) bestimmt sich die Wärmeleitfähigkeit aus der Formel

$$\varkappa = \delta_1 \left(\frac{9C_p}{4C_v} - \frac{5}{4}\right) \eta C_v \tag{1}$$

mit

$$\eta = \frac{5}{16 \cdot 4r_0^2} \sqrt{\frac{M_r kT}{\pi N_A}} \frac{1}{1 + \frac{C}{T}} \tag{2}$$

nach (3.5.1./1). $C_p$ und $C_v$ können bei den vorgegebenen Temperaturen nach dem Gleichverteilungssatz eingesetzt werden.
Im allgemeinen ist die Wärmeleitfähigkeit für eine Temperatur bekannt. Bei unveränderlichen

Wärmekapazitäten $C_p$ und $C_v$ kann man daher nach (1) und (2) schreiben

$$\frac{\varkappa(T)}{\varkappa(T_0)} = \sqrt{\frac{T}{T_0}}\,\frac{1+\frac{C}{T_0}}{1+\frac{C}{T}}. \qquad (3)$$

Wir setzen $\varkappa$ (20 °C) = 0,160 kcal m$^{-1}$ h$^{-1}$ K$^{-1}$ nach Tafel 18 ein und erhalten damit

$$\varkappa\,(500\ \mathrm{K}) = 0{,}160\sqrt{\frac{500}{293}}\,\frac{1+\frac{84}{293}}{1+\frac{84}{500}}\ \mathrm{kcal\ m^{-1}\,h^{-1}\,K^{-1}} = 0{,}214\ \mathrm{kcal\ m^{-1}\,h^{-1}\,K^{-1}}.$$

Liegen stark veränderliche Werte $C_p$ und $C_v$ vor, so berücksichtigt man, daß $\delta_1$ nur vom Exponenten $n$ des LENNARD-JONES-Potentials, nicht jedoch von der Temperatur abhängt. Mit dem aus Tafel 18 bekannten Wert für $\varkappa$ bei 20 °C folgt damit

$$0{,}160\cdot\frac{1}{60^2}\ \mathrm{kcal\ m^{-1}\,s^{-1}\,K^{-1}} = \delta_1\left(\frac{9}{4}\cdot\frac{7}{5}-\frac{5}{4}\right)\frac{5}{16\cdot(2{,}4\cdot10^{-10})^2}\times$$

$$\times\sqrt{\frac{2{,}02\cdot1{,}38\cdot10^{-23}\cdot293}{3{,}14\cdot6{,}02\cdot10^{26}}}\,\frac{293}{377}\,\frac{2{,}5\cdot1{,}987}{2{,}02}\ \mathrm{kcal\ m^{-1}\,s^{-1}\,K^{-1}},$$

woraus man

$$\delta_1 = 1{,}08$$

errechnet. Damit läßt sich $\varkappa(T)$ für den gesamten Temperaturbereich angeben, wenn man $C_v(T)$ und $C_p(T)$ entsprechend ihrer Temperaturabhängigkeit in (1) und (2) einsetzt.



## Aufgaben

A 3.5.1. Berechnen Sie die Zähigkeit von $CO_2$ bei 0 °C nach der Formel von CHAPMAN und vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit dem Ergebnis nach Aufgabe A 3.4.6.

A 3.5.2. Die Zähigkeit von $CO_2$ bei 300 K beträgt $1{,}50\cdot10^{-5}$ N s m$^{-2}$, bei 400 K $1{,}957\times\times10^{-5}$ N s m$^{-2}$. Berechnen Sie die SUTHERLAND-Konstante, den Moleküldurchmesser und das Anziehungspotential.

A 3.5.3. Für Wasserstoffmoleküle beträgt der gaskinetische Wirkungsdurchmesser bei 0 °C nach Messungen von DUSHMAN $2r_S = 2{,}75\cdot10^{-10}$ m. Berechnen Sie $2r_S$ für −50 °C und für +50 °C. Die SUTHERLAND-Konstante des Wasserstoffes hat den Wert $C = 84$ K.

A 3.5.4. Berechnen Sie die Fallgeschwindigkeit kleiner Kugeln des Durchmessers $2r = 0{,}1$ mm und der Dichte $\varrho = 1$ g cm$^{-3}$ in Luft bei 250 K und bei 300 K Temperatur. Für den Moleküldurchmesser der Luftteilchen ist $2r_0 = 3{,}14\cdot10^{-10}$ m, für die SUTHERLAND-Konstante $C = 108$ K zu setzen.

A 3.5.5. Berechnen Sie die Geschwindigkeit des Luftstromes in einer 20 m langen kreiszylindrischen Röhre mit dem Radius $r = 1$ mm bei 0,1 at Druckunterschied für

300 K und für 400 K Temperatur. Dabei ist das HAGEN-POISEUILLEsche Gesetz

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\eta l} \quad (V \text{ durchströmtes Volumen})$$

anzuwenden. Für die Dichte der Luft ist $\varrho = 1{,}29 \text{ g l}^{-1}$ zu setzen.

A 3.5.6. Um Turbulenz zu vermeiden, muß für glatte Rohre die REYNOLDSsche Zahl $Re = r \cdot u\varrho/\eta$ kleiner als 1160 sein. Berechnen Sie die zulässige Geschwindigkeit $u$ für einen Luftstrom der Dichte $\varrho = 1{,}29 \text{ g l}^{-1}$; der Rohrradius beträgt $r = 1$ mm, die Temperatur 300 K. Welche zulässige Geschwindigkeit ergibt sich bei 600 K?

A 3.5.7. Berechnen Sie die mittlere freie Weglänge von Wasserstoffmolekülen bei 0 °C und bei 500 °C für 1 mbar Druck. (Moleküldurchmesser $2r_0 = 2{,}41 \cdot 10^{-10}$ m, $C = 84$ K)

A 3.5.8.** Leiten Sie nach dem starr-elastischen Kugelmodell eine Formel für die Zähigkeit unter Berücksichtigung der SUTHERLAND-Korrektur und der Persistenz ab. Dabei ist vorauszusetzen, daß bei jedem Stoß die Hälfte der überschüssigen Energie an das gestoßene Teilchen abgegeben wird.

A 3.5.9.* Bestimmen Sie nach dem starr-elastischen Kugelmodell den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff bei 0 °C und bei 500 °C für 1 mbar Druck.

A 3.5.10.* Berechnen Sie die Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ des Wasserstoffes bei 400 K.

# 4. Statistik der Quantenprozesse

## 4.1. Quantenstatistik von Systemen gleicher Mikroteilchen

### E Einführung

Die Quantenstatistik untersucht die physikalischen Eigenschaften von Systemen gleicher Mikroteilchen, z. B. von $\alpha$-Teilchen, Elektronen, Strahlungsquanten. Das wesentliche Kennzeichen eines derartigen Systems ist die **gegenseitige Abhängigkeit** der zugehörigen Einzelteilchen. Sie macht es erforderlich, die Teilchen einer Sorte als Gesamtheit zu erfassen und zu ihrer Beschreibung eine spezielle, den physikalischen Eigenschaften angepaßte Statistik einzuführen.
Das ideale Gas ist durch das Fehlen jeder Wechselwirkung zwischen den Einzelteilchen gekennzeichnet. Seine Charakterisierung erfolgt durch die BOLTZMANN-Statistik. Für das reale Gas kann die BOLTZMANN-Statistik nach Einführung geeigneter Korrekturen beibehalten werden. Dagegen führt die BOLTZMANN-Statistik bei Quantenprozessen infolge klassisch nicht erfaßbarer Wechselwirkungen zu Ergebnissen, die sowohl quantitativ als auch qualitativ fehlerhaft sind. Hierdurch wird die Einführung neuer physikalischer Anschauungen erforderlich, die in der Quantenstatistik ihren Ausdruck finden.
Nach der Quantentheorie wird das Verhalten der Gesamtheit einer bestimmten Teilchensorte durch die **Wellenfunktion**

$$\Psi = \Psi(q_1, q_2, \ldots, q_N, t) \tag{1}$$

beschrieben, die sich als Lösung der **Schrödinger-Gleichung** ergibt. $q_i$ steht darin für die Lagekoordinaten des Teilchens $i$. $\Psi$ ist physikalisch nicht meßbar. Meßbar ist dagegen die **Verteilungsdichte** der Mikroteilchen. Die Wahrscheinlichkeit, im Raum $\mathrm{d}V$ ein Teilchen anzutreffen, ist gleich

$$\mathrm{d}w = c^2\Psi\Psi^*\,\mathrm{d}V. \tag{2}$$

$\Psi^*$ bezeichnet den zu $\Psi$ konjugiert komplexen Ausdruck, $c$ eine geeignet zu wählende Normierungskonstante. Gleiche physikalische Zustände, die auf gleiche Verteilungs-

dichten führen, werden durch Wellenfunktionen beschrieben, die sich nur um einen konstanten Faktor voneinander unterscheiden:

$$\Psi = \lambda \Psi'. \tag{3}$$

Eine grundlegende Voraussetzung der Quantentheorie besteht im Prinzip der **Teilchenidentität**: Teilchen gleicher Art, z. B. Elektronen, weisen keinerlei Unterscheidungs- oder Kennzeichnungsmerkmale auf. Die Vertauschung zweier gleichartiger Teilchen ändert daher den physikalischen Zustand des betrachteten Systems nicht. Ein durch Vertauschung zweier gleicher Teilchen entstandener Zustand $\Psi' = \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ kann gegenüber dem ursprünglichen Zustand $\Psi(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t)$ nicht unterschieden werden. $\Psi$ und $\Psi'$ beschreiben also faktisch den gleichen Zustand des Systems. Demzufolge muß nach (3) gelten

$$\Psi(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t) = \lambda \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t). \tag{4}$$

Führt man die Vertauschung der Teilchen $q_j$ und $q_k$ zweimal nacheinander durch, stellt man also mit der zweiten Permutation den Ausgangszustand wieder her, so darf sich die Wellenfunktion $\Psi$ überhaupt nicht ändern. Es ergibt sich somit nach (4)

$$\Psi = \lambda(\lambda \Psi) = \lambda^2 \Psi, \tag{5}$$

d. h.,

$$\lambda^2 = 1 \quad \text{bzw.} \quad \lambda = \pm 1. \tag{6}$$

Die Quantenstatistik von Systemen gleicher Mikroteilchen läßt hiernach zwei Klassen von Funktionen zu. **Symmetrische Funktionen** $\Psi$, die bei Vertauschung zweier Teilchen ihr Vorzeichen beibehalten

$$\Psi(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t) = \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) \tag{7}$$

und **antisymmetrische Funktionen,** die ihr Vorzeichen bei Vertauschung ändern

$$\Psi(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t) = -\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t). \tag{8}$$

Zwischen diesen Klassen existieren keine Übergänge. Wie man in der Quantentheorie aus der SCHRÖDINGER-Gleichung ableiten kann, bleibt die Wellenfunktion $\Psi$ stets symmetrisch oder antisymmetrisch, je nach ihrem Ausgangszustand.

Im Ergebnis experimenteller Untersuchungen folgt, daß die Zugehörigkeit zu einer der beiden Klassen **vom Eigendrehimpuls bzw. Spin abhängt.** Teilchen, die einen Spin mit halbzahligem Vielfachen des PLANCKschen Wirkungsquantums $\hbar$ besitzen:

$$s = m\hbar, \qquad \left(m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots\right) \tag{9}$$

werden durch antisymmetrische $\Psi$-Funktionen dargestellt. Man bezeichnet diese Teilchen als **Fermi-Teilchen** oder Fermionen, die auf sie angewandte Statistik als

**Fermi-Dirac-Statistik.** Elektronen ($e^-$), Positronen ($e^+$), Protonen (p) und Neutronen (n), allgemein Atome, Ionen und Atomkerne mit **ungerader Massenzahl** besitzen einen halbzahligen Spin. Sie werden durch die FERMI-DIRAC-Statistik erfaßt.

**Beispiel 21**

Es unterliegen z. B. der FERMI-DIRAC-Statistik:

$^1_1H^+(1p)$, $^3_2He(2p, 1n, 2e^-)$, $^4_2He^+(2p, 2n, e^-)$, $^7_3Li^+(3p, 4n, 2e^-)$,

$^6_3Li^{++}(3p, 3n, e^-)$.

Teilchen mit ganzzahligem Spin

$$s = m\hbar \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots) \tag{10}$$

werden durch symmetrische $\Psi$-Funktionen beschrieben. Man faßt sie unter der Bezeichnung **Bose-Teilchen** oder Bosonen zusammen. Die auf sie angewandte Statistik trägt den Namen **Bose-Einstein-Statistik**. Ihr unterliegen Mikroteilchen mit **gerader Massenzahl**.

**Beispiel 22**

Wasserstoffatome $^1_1H(1p, 1e^-)$, Heliumatome $^4_2He(2p, 2n, 2e^-)$, Li-Ionen $^6_3Li^+(3p, 3n, 2e^-)$ und $^7_3Li^{++}(3p, 4n, e^-)$, ferner Deuteriumkerne $^2_1H^+(1p, 1n)$ besitzen einen Spin, der gleich einem ganzzahligen Vielfachen der PLANCKschen Konstanten $\hbar$ ist. Für Lichtteilchen (Photonen) beträgt der Eigendrehimpuls Null. Alle diese Teilchen unterliegen der BOSE-EINSTEIN-Statistik.

Die statistische Theorie zur Abzählung von Quantenzuständen hat zu berücksichtigen, daß die Mikroteilchen eines Systems nicht unterscheidbar sind. In der BOLTZMANN-Statistik beruht aber gerade das Abzählverfahren zur Bestimmung des statistischen Gewichtes $W$ einer Verteilung auf der Unterscheidbarkeit der einzelnen Elementarteilchen (vgl. 2.1. Einführung). Für die Quantenstatistik sind daher gegenüber der BOLTZMANN-Statistik veränderte Mikro- und Makrozustände zu definieren.
Wie in der BOLTZMANN-Statistik wird der Wertevorrat einer Zustandsgröße, z. B. der Energie oder des Impulses, in Phasenbereiche $\Delta\Phi_i$ unterteilt. Umfaßt der Phasenraum $s$ Dimensionen, so hat eine Zelle nach der HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelation (2.3./1) das Phasenvolumen $h^{\frac{s}{2}}$. Die Zahl der Zellen des Phasenbereiches $\Delta\Phi_i$ beträgt somit

$$z_i = \frac{\Delta\Phi_i}{h^{\frac{s}{2}}}. \tag{11}$$

Ein Mikrozustand kennzeichnet in der Quantenstatistik eine bestimmte Belegung der einzelnen Zellen mit Teilchen. Jedem Mikrozustand kommt die gleiche Wahrscheinlichkeit zu.

**Beispiel 23**

Schema für einen Mikrozustand nach der BOSE-EINSTEIN-Statistik.

| Nr. der Zelle $i$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Zahl der Teilchen $N_i$ | 2 | 3 | 0 | 1 | 1 |

Das statistische Gewicht dieses Mikrozustandes ist in der BOSE-EINSTEIN-Statistik gleich eins. Nach der BOLTZMANN-Statistik würde man

$$W_{\mathrm{kB}} = \frac{7!}{2!\,3!} = 420$$

erhalten.

Grundlage der Definition des Mikrozustandes ist also in der Quantenstatistik die Unterscheidbarkeit der einzelnen Zellen. Diese können numeriert werden, im Gegensatz zu den Teilchen, die nicht unterscheidbar und damit auch nicht numerierbar sind.
Für den Makrozustand ist auch die Unterscheidbarkeit der Zellen eines Phasenbereiches $\Delta \Phi_i$ fallengelassen, und es wird nur noch gefragt, wieviel Zellen $Z_0$ mit null, wieviel Zellen $Z_1$ mit einem, wieviel Zellen $Z_2$ mit zwei, allgemein wieviel Zellen $Z_j$ mit $j$ Teilchen ($j = 0, 1, 2, \ldots$) belegt sind.

**Beispiel 24**

Die Belegung des vorangegangenen Beispiel gehört zum Makrozustand

$$Z_0 = 1,\ Z_1 = 2,\ Z_2 = 1,\ Z_3 = 1,\ Z_i = 0\ (i = 4, \ldots). \tag{12}$$

Sie gibt eine der verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten dieses Makrozustandes an. Der Makrozustand (12) läßt sich außer durch die in Beispiel 23 gegebene Belegung auch wie folgt realisieren:

**Beispiel 25**

| Nr. der Zelle $i$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Zahl der Teilchen $N_i$ | 3 | 2 | 0 | 1 | 1 |

Der Zustand in Beispiel 25 entsteht aus dem in Beispiel 23 durch Permutation der Zellen 1 und 2. Ihm kommt gleichfalls das statistische Gewicht 1 zu.

Das statistische Gewicht $W(Z_0, Z_1, \ldots)$ eines Makrozustandes ergibt sich in der Quantenstatistik ebenso wie in der klassischen Statistik aus der Zahl der Mikrozustände, durch die ein Makrozustand verifiziert wird. Die zum gleichen Makrozustand gehörigen Mikrozustände unterscheiden sich also allein dadurch, daß die

Besetzungszahlen $N_i$ der verschiedenen Zellen untereinander permutiert werden (s. Bild 47). Als statistisches Gewicht der Belegung von $Z_0$ Zellen mit keinem, $Z_1$ Zellen mit einem, allgemein $Z_j$ Zellen mit $j$ Teilchen erhält man somit nach der NEWTONschen Formel (1.1./13) analog (2.1./6)

$$W(Z_0, Z_1, Z_2, \ldots) = \frac{Z!}{Z_0!\,Z_1!\,Z_2!\ldots}. \tag{13}$$

Die Größe

$$Z = \sum_{j=0}^{\infty} Z_j$$

bezeichnet die Gesamtzahl der Zellen.

Der Unterschied zwischen der **Bose-Einstein-Statistik** und der **Fermi-Dirac-Statistik** bezüglich der **Besetzungszahlen $Z_i$** besteht in einer Beschränkung dieser Besetzungszahlen bei FERMI-Teilchen. Während die BOSE-EINSTEIN-Statistik sämtliche Besetzungszahlen zuläßt, sind in der FERMI-DIRAC-Statistik grundsätzlich nur $Z_0$ und $Z_1$ von Null verschieden. Eine Zelle ist entweder leer oder mit einem Teilchen belegt. Höhere Besetzungszahlen sind in der FERMI-DIRAC-Statistik nicht möglich. Die Bedingung $Z_2 = 0$, $Z_3 = 0, \ldots.$ für Fermionen ergibt sich auf Grund des **Pauli-Prinzips**, das sich aus den Eigenschaften der unsymmetrischen Wellenfunktionen ableiten läßt. Nach dem PAULI-Prinzip kann ein zulässiger Quantenzustand jeweils nur von einem Mikroteilchen angenommen werden.

**Beispiel 26**

Die statistischen Gewichte $W_{\text{kB}}$ der klassischen BOLTZMANN-Statistik, $W_{\text{BE}}$ der BOSE-EINSTEIN-Statistik, $W_{\text{FD}}$ der FERMI-DIRAC-Statistik für sämtliche Möglichkeiten der Verteilung von drei Teilchen auf drei Zellen.

Tabelle 27.

| Zellenbelegung I | II | III | $W_{\text{kB}}$ | $W_{\text{BE}}$ | $W_{\text{FD}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 0 | 0 | 1 | | |
| 0 | 3 | 0 | 1 | $W(2, 0, 0, 1) = \frac{3!}{2!\,1!} = 3$ | unmöglich |
| 0 | 0 | 3 | 1 | | |
| 2 | 1 | 0 | 3 | | |
| 2 | 0 | 1 | 3 | | |
| 1 | 2 | 0 | 3 | $W(1, 1, 1, 0) = \frac{3!}{1!\,1!\,1!} = 6$ | unmöglich |
| 1 | 0 | 2 | 3 | | |
| 0 | 1 | 2 | 3 | | |
| 0 | 2 | 1 | 3 | | |
| 1 | 1 | 1 | 6 | $W(0, 3, 0, 0) = \frac{3!}{3!} = 1$ | 1 |

| Boltzmann-Statistik | | | Bose-Einstein Statistik | | | Fermi-Dirac-Statistik | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | II | III | I | II | III | I | II | III |
| ●○⊗ | | | ○○○ | | | | | |
| | ●○⊗ | | | ○○○ | | | | |
| | | ●○⊗ | | | ○○○ | | | |
| ● ○ | ⊗ | | ○ ○ | ○ | | | | |
| ● ⊗ | ○ | | | | | | | |
| ○ ⊗ | ● | | | | | | | |
| ● ○ | | ⊗ | ○ ○ | | ○ | | | |
| ● ⊗ | | ○ | | | | | | |
| ○ ⊗ | | ● | | | | | | |
| ⊗ | ● ○ | | ○ | ○ ○ | | | | |
| ○ | ● ⊗ | | | | | | | |
| ● | ○ ⊗ | | | | | | | |
| ⊗ | ● ○ | | | ○ ○ | ○ | | | |
| ○ | ● ⊗ | | | | | | | |
| ● | ○ ⊗ | | | | | | | |
| | ⊗ | ● ○ | | ○ | ○ ○ | | | |
| | ○ | ● ⊗ | | | | | | |
| | ● | ○ ⊗ | | | | | | |
| | ○ | ● ⊗ | ○ | | ○ ○ | | | |
| | ⊗ | ● ○ | | | | | | |
| | ● | ○ ⊗ | | | | | | |
| ● | ○ | ⊗ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ● | ⊗ | ○ | | | | | | |
| ○ | ● | ⊗ | | | | | | |
| ○ | ⊗ | ● | | | | | | |
| ⊗ | ● | ○ | | | | | | |
| ⊗ | ○ | ● | | | | | | |

Bild 47. Mikro- und Makrozustände nach der BOLTZMANN-Statistik, der BOSE-EINSTEIN-Statistik und der FERMI-DIRAC-Statistik (vgl. Beispiel 26).

In der FERMI-DIRAC-Statistik muß die Zahl $Z$ der Zellen also mindestens gleich der Zahl $N$ der Mikroteilchen sein. Für $Z = N$ ist nur ein Quantenzustand möglich.

Zwischen der Entropie und dem statistischen Gewicht in der Quantenstatistik gilt ebenso wie in der klassischen Statistik die Beziehung $\boxed{S = k \ln W}$. Das Verhalten eines Systems von BOSE- oder FERMI-Teilchen ist dadurch gekennzeichnet, daß es einem **Maximum des statistischen Gewichtes** $W$ bzw. der Entropie $S$ zustrebt. Auch für Quantensysteme gilt der II. Hauptsatz: Jeder physikalische Prozeß verläuft in der Richtung zunehmenden Gewichtes der zugrunde liegenden Statistik.

Im **Gleichgewichtszustand** haben die statistischen Gewichte unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (z. B. Energiesatz, Erhaltung der Teilchenzahl) ihre Maxima. Die hierdurch bestimmten Verteilungen werden als **Bose-Einstein-** bzw. **Fermi-Dirac-Verteilung** bezeichnet. In den folgenden Problemen 4.1.1. und 4.1.2. werden diese Verteilungen abgeleitet.

# P Probleme

## 4.1.1. Bose-Einstein-Verteilung

Berechnen Sie die Zahl der Photonen im Frequenzbereich $\nu = 5{,}15 \cdot 10^{14}\,\mathrm{Hz} \cdots \nu + \mathrm{d}\nu = 5{,}20 \times \times 10^{14}\,\mathrm{Hz}$ (sichtbarer Bereich, gelb) bei $T = 6000\,\mathrm{K}$ für einen Hohlraum $V = 1\,\mathrm{m}^3$. Welche Strahlungsenergie entfällt auf diese Photonen?

### Lösung

Wir bestimmen nach der BOSE-EINSTEIN-Statistik die Besetzungszahl für Teilchen mit Impulsen zwischen $p$ und $p + \mathrm{d}p$ (vgl. Bild 48).

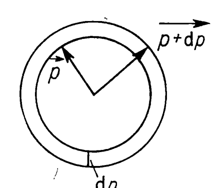



Bild 48. Kugelschale im Impulsraum.

Der Zusammenhang zwischen der Energie $\varepsilon$ oder dem Impuls $p$ eines materiellen Teilchens und der Frequenz $\nu$ für die zugeordnete DE-BROGLIEsche Welle ist durch die DE-BROGLIEschen Gleichungen

$$\varepsilon = h\nu = pc, \qquad p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k^{1)} \tag{1}$$

gegeben.

Impulse mit Beträgen zwischen $p$ und $p + \mathrm{d}p$ liegen im Impulsraum auf einer Kugelschale des Volumens $4\pi p^2\,\mathrm{d}p$. Wir nehmen die Betrachtungen im **$\mu$-Raum** vor, einem Phasenraum, der aus den drei Ortskoordinaten und den drei Impulskoordinaten besteht, insgesamt also sechs Dimensionen umfaßt. Führt man Kugelkoordinaten ein und unterteilt den Impulsraum in Kugelschalen des Volumens $4\pi p_i^2\,\Delta p_i$, so ergibt sich nach der HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelation (2.3./3) für die Zahl der Zellen innerhalb einer Kugelschale $i$:

$$z_i = \frac{\Delta \Phi_i}{h^3} = \frac{4\pi p_i^2\,\Delta p_i\,V}{h^3}. \tag{2}$$

$V$ bezeichnet das Volumen, in dem sich das betrachtete Photonengas befindet. Die abgeleitete Formel gilt für linear polarisiertes Licht sowie für Bosonen ohne Eigendrehimpuls. Handelt es sich jedoch um beliebig elliptisch polarisiertes oder unpolarisiertes Licht, dessen elektromagnetische Schwingung nach **$g = 2$ zueinander senkrechten Komponenten** aufgelöst werden kann bzw. besitzen die Teilchen (z. B. $\alpha$-Teilchen) einen **Spin mit $g$ Einstellmöglichkeiten** gegen ein äußeres Feld, so vervielfacht sich die Zahl der möglichen Quantenzustände im Phasenraum $\Delta \Phi_i$

---

[1]) Vgl. z. B. [12], Abschnitt 6.1. Wellenstruktur der Materie

um den Faktor $g$. Daher schreiben wir

$$\boxed{z_i = g\,\frac{4\pi V p_i^2 \Delta p_i}{h^3}}. \tag{3}$$

Gleichzeitig mit der Vervielfachung der Zellen um den Faktor $g$ verkleinert sich das Volumen einer Zelle auf $h^{\frac{s}{2}}/g$. Im vorliegenden Fall ist $s = 6$, $g = 2$. Die $z_i$ Quantenzustände des Phasenvolumens $\Delta\Phi_i$ seien mit insgesamt $N_i$ Mikroteilchen besetzt. $Z_{i0}$ Quantenzustände seien davon mit keinem Teilchen, $Z_{i1}$ Zustände mit einem, allgemein $Z_{ij}$ Zellen mit $j$ Teilchen belegt. Für das statistische Gewicht dieser Verteilung erhält man nach (4.1./11)

$$W_i(Z_{i0}, Z_{i1}, \ldots) = \frac{z_i!}{\prod\limits_j Z_{ij}!}. \tag{4}$$

Für die Gesamtheit des $\mu$-Raumes folgt daraus als statistisches Gewicht der vorgegebenen Verteilung

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{z_i!}{\prod\limits_j Z_{ij}!}. \tag{5}$$

Es gelten dabei die Nebenbedingungen

$$\sum_j Z_{ij} = z_i \quad (6), \qquad \sum_j j Z_{ij} = N_i \quad (7),$$

$$\sum_i N_i = \sum_{i,j} j Z_{ij} = N \quad (8), \qquad \sum_i \varepsilon_i N_i = \sum_{i,j} \varepsilon_i j Z_{ij} = U \quad (9).$$

$U$ gibt die Gesamtenergie, $\varepsilon_i$ die Energie eines Teilchens im Phasenbereich $\Delta\Phi_i$ an.
Die **Verteilung größten statistischen Gewichtes** $W$ folgt aus

$$\delta \ln W = \delta \sum_i \left(\ln z_i! - \sum_j Z_{ij}!\right) = 0. \tag{10}$$

Mit der STIRLINGschen Formel (2.1./8) erhalten wir aus (10) unter Berücksichtigung von (6)

$$\ln W = \sum_i \left[z_i(\ln z_i - 1) - \sum_j Z_{ij}(\ln Z_{ij} - 1)\right] = \sum_i \left(z_i \ln z_i - \sum_j Z_{ij} \ln Z_{ij}\right). \tag{11}$$

Bei der Variation ist zu berücksichtigen, daß die Zahl der Quantenzustände $z_i$ eine Konstante ist. Aus (11) ergibt sich damit

$$\delta \ln W = -\delta \sum_{i,j} Z_{ij} \ln Z_{ij} = -\sum_{i,j} (\ln Z_{ij} + 1)\,\delta Z_{ij} = 0. \tag{12}$$

Zu dieser Gleichung sind die variierten Nebenbedingungen (6), (8), (9), multipliziert mit LAGRANGEschen Multiplikatoren $\gamma_i$, $-\alpha$, $-\beta$ zu addieren. Die Nebenbedingungen liefern

$$\gamma_i \sum_{i,j} \delta Z_{ij} = 0 \quad (6\text{a}), \qquad -\alpha \sum_i \delta N_i = 0 \quad (8\text{a}), \qquad -\beta \sum_i \varepsilon_i\, \delta N_i = 0. \quad (9\text{a})$$

Man erhält somit

$$-\sum_{i,j} (\ln Z_{ij} + 1 + \alpha j + \beta j \varepsilon_i - \gamma_i)\, \delta Z_{ij} = 0. \tag{13}$$

Die Variationsgrößen $\delta Z_{ij}$ sind bis auf eine bestimmte Anzahl von ihnen willkürlich wählbar. Diese Anzahl abhängiger Variationsgrößen $\delta Z_{ij}$ ist gleich der Zahl der Nebenbedingungen (6), (8), (9) bzw. gleich der Zahl LAGRANGEscher Multiplikatoren. Zusammen mit den willkürlich wählbaren LAGRANGEschen Multiplikatoren existieren also gerade soviel unabhängige Größen, wie Variationen $\delta Z_{ij}$ vorhanden sind. Man kann demzufolge auch sämtliche Variationsgrößen $\delta Z_{ij}$ als voneinander unabhängig ansehen und die Multiplikatoren $\gamma_i$, $-\alpha$, $-\beta$ als von ihnen abhängig. Wählt man nacheinander jeweils eine der Variationen $\delta Z_{ij} \neq 0$, alle übrigen gleich Null, so folgt aus (13)

$$Z_{ij} = e^{\gamma_i - (1 + \alpha j + \beta j \varepsilon_i)} \qquad \text{bzw.} \qquad Z_{ij} = C_i\, e^{-\alpha j - \beta j \varepsilon_i}, \quad C_i = e^{\gamma_i - 1}. \tag{14}$$

Wir berücksichtigen die Identität

$$\frac{1}{1 - e^x} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{jx}, \tag{15}$$

aus der wir durch Differenzieren nach $x$ die Beziehung

$$\frac{e^x}{(1 - e^x)^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j\, e^{jx} \tag{16}$$

erhalten. (16) auf (14) angewandt, ergibt in Verbindung mit (7)

$$N_i = \sum_{j=0}^{\infty} j Z_{ij} = C_i \sum_{j=0}^{\infty} j\, e^{-j(\alpha + \beta \varepsilon_i)} = C_i \frac{e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)}}{[1 - e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)}]^2}. \tag{17}$$

Aus (6) folgt in Verbindung mit (15)

$$z_i = \sum_{j=0}^{\infty} Z_{ij} = C_i \sum_{j=0}^{\infty} e^{-j(\alpha + \beta \varepsilon_i)} = C_i \frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)}}. \tag{18}$$

Damit erhalten wir aus (17) für die Belegung des Phasenbereiches $\Delta \Phi_i$ mit Mikroteilchen

$$N_i = \frac{z_i\, e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)}}{1 - e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)}} = \frac{z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}. \tag{19}$$

Zur Bestimmung des **Parameters** $\beta$ berechnen wir die Entropie. Analog (10) und (11) ergibt sich

$$S = k \ln W = k \ln \sum_{i=0}^{\infty} \left( z_i \ln z_i - \sum_{j=0}^{\infty} Z_{ij} \ln Z_{ij} \right),$$

woraus mittels (14) und der Nebenbedingungen (6) bis (9) folgt

$$S = k \ln \sum_{i=0}^{\infty} \left[ z_i \ln z_i - \sum_{j=0}^{\infty} Z_{ij} (\gamma_i - 1 - \alpha j - \beta j \varepsilon_i) \right] =$$

$$= k \ln \sum_{i=0}^{\infty} z_i (\ln z_i - \gamma_i + 1) + k N \alpha + k \beta U. \tag{20}$$

Die Variation der Gesamtenergie liefert daraus

$$\mathrm{d}S = k\beta\,\mathrm{d}U. \tag{21}$$

Vergleicht man (21) mit der thermodynamischen Beziehung (2.2./5) bei konstantem Volumen

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T}, \tag{22}$$

so erhält man

$$\beta = \frac{1}{kT}, \tag{23}$$

wie im Falle der BOLTZMANN-Statistik. Damit ergibt sich aus (19) als allgemeine Formel für die Besetzungszahlen der BOSE-EINSTEIN-Statistik die

**Bose-Einstein-Verteilung**

$$N_i = \frac{z_i}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1} \quad \text{bzw.} \quad N_i = \frac{4\pi g p_i^2 \Delta p_i V}{h^3 \left(\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1\right)}. \tag{24}$$

Der LAGRANGEsche Multiplikator $\alpha$ folgt aus (24) auf Grund der Nebenbedingungen (8) bzw. (8a). Für die Berechnung der **Photonenverteilung** in einem Hohlraum $V$ hat man zu berücksichtigen, daß bei Lichtteilchen der Satz von der Erhaltung der Teilchenzahl nicht gilt. Der Strahlungscharakter ist durch die Angabe der Temperatur bereits vollständig festgelegt. Die Nebenbedingung (8a) ist daher für Lichtteilchen nicht gültig und muß gestrichen werden. Wir berücksichtigen dies, indem wir in (8a) den LAGRANGEschen Multiplikator $\alpha$ gleich Null setzen. Damit folgt für Lichtteilchen

$$N_i = g\,\frac{4\pi p_i^2 \Delta p_i V}{h^3 \left(\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}. \tag{25}$$

Berücksichtigt man für **Photonen** die DE-BROGLIEsche Gleichung $p = h\nu/c$ und setzt $N_i = \mathrm{d}N$, so ergibt sich schließlich

$$\mathrm{d}N = g\,\frac{4\pi V \nu^2\,\mathrm{d}\nu}{c^3 \left(\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} \tag{26}$$

als Zahl der Photonen im Frequenzbereich $\nu \cdots \nu + \mathrm{d}\nu$. Diese Gleichung enthält das PLANCKsche Strahlungsgesetz, das in 4.2. ausführlicher behandelt wird.
Nach Einsetzen der Zahlenwerte erhält man für unpolarisierte Strahlung

$$\mathrm{d}N = 2\,\frac{4\pi \cdot 1 \cdot (5{,}15 \cdot 10^{14})^2 \cdot 0{,}05 \cdot 10^{14}}{(3 \cdot 10^8)^3 \left[\exp\left(\frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 5{,}15 \cdot 10^{14}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 6000}\right) - 1\right]} = 2{,}04 \cdot 10^{16}.$$

Die auf diese Photonen entfallende Strahlungsenergie ist durch

$$\mathrm{d}U = h\nu \, \mathrm{d}N \tag{27}$$

bestimmt. Mit den vorgegebenen Zahlen folgt

$$\mathrm{d}U = 6{,}62 \cdot 10^{-34} \cdot 5{,}15 \cdot 10^{14} \cdot 2{,}04 \cdot 10^{16}\,\mathrm{J} = 6{,}9 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{J}.$$

### 4.1.2. Fermi-Dirac-Verteilung

a) Untersuchen Sie die Energieverteilung freier Elektronen. Leiten Sie das Verteilungsgesetz ab.
b) Bestimmen Sie den LAGRANGEschen Multiplikator $\alpha$. c) Wie groß ist die Zahl freier Elektronen mit Energien zwischen 6,90 und 6,95 eV in einem Kupferstab der Länge $l = 1$ m und des Querschnittes $\Delta A = 1\ \mathrm{cm}^2$ bei $T = 300$ K?

**Lösung**

a) Ein Quantenzustand ist nach der FERMI-DIRAC-Statistik entweder unbesetzt oder von nur einem Mikroteilchen belegt. Gegenüber der BOSE-EINSTEIN-Statistik des vorangegangenen Problems 4.1.1. gilt daher die Einschränkung, daß nur die Besetzungszahlen $Z_{i0}$ und $Z_{i1}$ von Null verschieden sind.
Für die **Zahl der Quantenzustände** in einer Kugelschale des Impulsraumes besteht nach der HEISENBERGschen Unschärferelation (2.3./3) die Beziehung

$$z_i = g\,\frac{4\pi p_i^2 \Delta p_i V}{h^3}. \tag{1}$$

$g$ bezeichnet die Zahl der Einstellmöglichkeiten des Spins gegen ein äußeres Feld. Ist der Eigendrehimpuls durch

$$\vec{p}_s = \hbar \vec{s} \tag{2}$$

gegeben, so erhält man nach der Quantentheorie über die Richtungsquantelung

$$g = 2\,s + 1 \tag{3}$$

Einstellmöglichkeiten. Für Elektronen gilt $s = \frac{1}{2}$ und demzufolge $g = 2$. Enthält das Phasenelement $\Delta\Phi_i$ bei $z_i$ Zellen $N_i$ Fermionen, so sind also $N_i$ Zellen besetzt, $z_i - N_i$ Zellen leer. Das statistische Gewicht dieser Verteilung beträgt nach der NEWTONschen Formel (1.1./12)

$$W_i = \frac{z_i!}{N_i!\,(z_i - N_i)!}.$$

Für die Gesamtheit aller Zustände folgt

$$W = \prod_i \frac{z_i!}{N_i!\,(z_i - N_i)!}. \tag{4}$$

Nach der STIRLINGschen Formel (2.1./8) erhalten wir

$$\ln W = \sum_i \left[z_i \ln z_i - N_i \ln N_i - (z_i - N_i) \ln (z_i - N_i)\right]. \tag{5}$$

Die Variation der Besetzungszahlen $N_i$ zur Bestimmung des Zustandes größten statistischen Gewichtes ergibt nach (5)

$$\delta \ln W = - \sum_i \left[\ln N_i - \ln(z_i - N_i)\right] \delta N_i = 0. \tag{6}$$

Zusammen mit den Nebenbedingungen

$$-\alpha\, \delta N = -\alpha \sum_i \delta N_i = 0 \quad (7), \qquad -\beta\, \delta E = -\beta \sum_i \varepsilon_i\, \delta N_i = 0 \tag{8}$$

folgt aus (6)

$$\sum_i \left[- \ln N_i + \ln(z_i - N_i) - \alpha - \beta \varepsilon_i\right] \delta N_i = 0. \tag{9}$$

Durch geeignete Wahl der LAGRANGEschen Multiplikatoren $\alpha$, $\beta$ und der bis auf zwei frei wählbaren Variationsgrößen $\delta N_i$ — vgl. (4.1./14) bzw. (2.1./16) bis (2.1./21) — ergibt sich aus (9) die

**Fermi-Dirac-Verteilung** $\quad \dfrac{z_i - N_i}{N_i} = \mathrm{e}^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$ bzw. $N_i = \dfrac{z_i}{\mathrm{e}^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}$. (10)

Die Bestimmung des Parameters $\beta$ über die Entropie analog (4.1./21) und (4.1./22) liefert wieder $1/\beta = kT$.

b) Der Parameter $\alpha$ folgt aus der Nebenbedingung

$$\sum_i N_i = \sum_i g \frac{4\pi p_i^2 \Delta p_i V}{h^3 \left(\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}} + 1\right)} = N. \tag{11}$$

Die Kleinheit der Phasenzellen gestattet uns, mit einer stetigen Verteilung zu rechnen und $N_i$ durch $\mathrm{d}N$ zu ersetzen. Ferner können wir

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2\mu}, \; p_i = p, \; \Delta p_i = \mathrm{d}p \tag{12}$$

schreiben, wobei $\mu$ die Elektronenmasse bezeichnet. Aus (11) ergibt sich

$$N = \frac{g\, 4\pi V}{h^3} \int\limits_0^\infty \frac{p^2}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{p^2}{2\mu kT}} + 1} \mathrm{d}p. \tag{13}$$

Wir substituieren

$$t = \frac{p^2}{2\mu kT} \tag{14}$$

und erhalten aus (13)

$$N = \frac{g\,4\pi V}{h^3}\sqrt{2}\,(\mu k T)^{\frac{3}{2}} \int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{t}\,\mathrm{d}t}{e^{\alpha+t}+1}. \tag{15}$$

Setzt man

$$F_{+,-}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{t}}{e^{\alpha+t}\pm 1}\,\mathrm{d}t, \tag{16}$$

so kann man an Stelle von (15) auch schreiben

$$N = g V \left(\frac{2\pi\mu k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} F_+(\alpha). \tag{17}$$

Die Integrale (16) werden als **Entartungsintegrale** bezeichnet. Ihre Auswertung erfolgt durch Reihenentwicklung. Am zweckmäßigsten schreibt man

$$J = \int\limits_0^\infty \frac{t^{n-1}}{e^{t-\delta}+1}\,\mathrm{d}t$$

für $\delta > 0$ in der Form

$$J = \int\limits_0^\delta t^{n-1}\,\mathrm{d}t + \int\limits_\delta^\infty t^{n-1}\,\mathrm{d}t - \int\limits_0^\infty \frac{t^{n-1}}{1+e^{-(t-\delta)}}\,\mathrm{d}t = \frac{\delta^n}{n} + J_z.$$

$J_z$ umfaßt dabei den zweiten und dritten Summanden. Den dritten Summanden zerlegt man zur Gewährleistung der Konvergenz in ein Integral $0\cdots\delta$ und in ein Integral $\delta\cdots\infty$. Reihenentwicklung liefert

$$J_z = -\int\limits_\delta^\infty t^{n-1} \sum_{\nu=0}^\infty (-1)^{\nu+1} e^{-(\nu+1)(t-\delta)}\,\mathrm{d}t - \int\limits_0^\delta t^{n-1} \sum_{\nu=0}^\infty (-1)^\nu e^{(\nu+1)(t-\delta)}\,\mathrm{d}t.$$

Transformiert man im ersten Ausdruck $x = (\nu+1)(t-\delta)$, im zweiten $x = -(\nu+1)(t-\delta)$, so folgt nach zweckmäßiger Zusammenfassung schließlich

$$J_z = \int\limits_0^\infty [(\delta+x)^{n-1} - (\delta-x)^{n-1}]\,e^{-x}\,\mathrm{d}x \sum_{\nu=0}^\infty \frac{(-1)^\nu}{(\nu+1)^2} +$$

$$+ \int\limits_0^\infty (-x)^{n-1}\,e^{-x}\,\mathrm{d}x \sum_{\nu=0}^\infty \frac{(-1)^\nu e^{-\delta(\nu+1)}}{(\nu+1)^n}.$$

Bei der Auswertung der Integrale verwenden wir die Gammafunktion gemäß (2.5./3) und erhalten für $\delta > 0$

$$\boxed{\begin{aligned}\int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{e^{t-\delta}+1}\,dt = \frac{\delta^n}{n} + 2\delta^{n-2}\left[\binom{n-1}{1}c_2 + \binom{n-1}{3}\frac{3!\,c_4}{\delta^2} + \binom{n-1}{5}\frac{5!\,c_6}{\delta^4} + \cdots\right] + \\ + (-1)^{n-1}\,\Gamma(n)\left(\frac{e^{-\delta}}{1} - \frac{e^{-2\delta}}{4} + \frac{e^{-3\delta}}{9} \mp \cdots\right)\end{aligned}}, \tag{18}$$

mit

$$c_i = 1 - \frac{1}{2^i} + \frac{1}{3^i} - \frac{1}{4^i} \pm \cdots, \tag{19}$$

speziell

$$c_2 = 1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{9} \pm \cdots = \frac{\pi^2}{12}.$$

Zur Berechnung des in der FERMI-DIRAC-Verteilung (10) unbestimmt gebliebenen Parameters $\alpha$ wenden wir (18) auf das Entartungsintegral (16) an und setzen $\delta = -\alpha > 0$, $n = \frac{3}{2}$. Berücksichtigen wir nur das Hauptglied, so ergibt sich in erster Näherung

$$F_+(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{t}}{e^{\alpha+t}+1}\,dt = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\,(-\alpha)^{\frac{3}{2}}. \tag{20}$$

Aus (17) folgt damit

$$\boxed{N = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\,g\,V\left(-\frac{2\pi\mu k T\alpha}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}}. \tag{21}$$

Die Zahl $N$ der freien Elektronen kann genähert gleich der Zahl der Metallatome gesetzt werden. Gibt $\varrho$ die Dichte des Metalles, $\mu_A$ die Masse eines Metallatoms an, so besteht also die Beziehung

$$N\mu_A = \varrho V \qquad \text{bzw.} \qquad N = \frac{\varrho V}{\mu_A}. \tag{22}$$

(21) nach $\alpha$ aufgelöst und (22) berücksichtigt, folgt

$$-\alpha = \left(\frac{3\sqrt{\pi}\,\varrho}{4 g \mu_A}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2\pi\mu k T}. \tag{23}$$

Mit den vorliegenden Zahlen erhalten wir,

$$\varrho_{Cu} = 8{,}9 \cdot 10^3\ \text{kg m}^{-3}, \qquad \mu_A = \frac{63{,}6}{6{,}02 \cdot 10^{26}}\ \text{kg}$$

eingesetzt,

$$-\alpha = \left(\frac{3\sqrt{3{,}14}\cdot 8{,}9\cdot 10^3\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}}{4\cdot 2\cdot 63{,}6}\right)^{\frac{2}{3}}\times$$

$$\times\frac{(6{,}62\cdot 10^{-34})^2}{2\cdot 3{,}14\cdot 9{,}11\cdot 10^{-31}\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300} = 271\,.$$

Es bestätigt sich, daß wegen $-\alpha = \delta \gg 1$ die Reihe (18) im vorliegenden Fall bereits nach dem Hauptglied abgebrochen werden kann.

c) Die Belegungszahlen $N_i$ bzw. $\mathrm{d}N$ ergeben sich aus (1), wenn man die Zahl der Quantenzustände nach (10) einsetzt. In Verbindung mit (12) folgt

$$\mathrm{d}N = \frac{g\cdot 4\pi V p^2\,\mathrm{d}p}{h^3\left(\mathrm{e}^{\alpha+\frac{\varepsilon}{kT}}+1\right)} = \frac{g\cdot 4\pi V\mu\sqrt{2\mu\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon}{h^3\left(\mathrm{e}^{\alpha+\frac{\varepsilon}{kT}}+1\right)}. \tag{24}$$

Der exponentielle Anteil ist für

$$\exp\left(\alpha+\frac{\varepsilon}{kT}\right)\ll 1 \qquad \text{bzw.} \qquad \alpha+\frac{\varepsilon}{kT} < -5$$

ohne Einfluß. Bei Kupfer bedeutet das im Falle der vorgegebenen Temperatur $T = 300\,\mathrm{K}$, den errechneten Multiplikator $\alpha = -271$ nach (23a) eingesetzt, daß für $\varepsilon < 266\,kT = 266\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300\,\mathrm{J} = 6{,}88\,\mathrm{eV}$ die Belegung nach einem Verteilungsgesetz

$$\mathrm{d}N = \frac{g4\sqrt{2}\,\pi V\mu^{\frac{3}{2}}}{h^3}\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon \qquad \text{bzw. mit } \varepsilon \text{ in eV} \qquad \mathrm{d}N = \frac{g4\sqrt{2}\,(1{,}6\cdot 10^{-19})^{\frac{3}{2}}\,\pi V\mu^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon}{h^3}$$

erfolgt. Dagegen kann für Energien $\varepsilon > 276\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300\,\mathrm{J} = 7{,}14\,\mathrm{eV}$ bei der vorgegebenen Temperatur der Summand 1 im Nenner (24) vernachlässigt werden. Es ergibt sich dann ein im wesentlichen durch das Exponentialglied bestimmtes Verteilungsgesetz

$$\mathrm{d}N = \frac{g4\pi V\mu\sqrt{2\mu\varepsilon}}{h^3}\,\mathrm{e}^{-\left(\alpha+\frac{\varepsilon}{kT}\right)}\,\mathrm{d}\varepsilon,$$

wie es auch aus der klassischen BOLTZMANN-Statistik hervorgeht (vgl. das folgende Problem 4.1.3.) Im Bereich $6{,}88\cdots 7{,}14\,\mathrm{eV}$ sind beide Summanden in (24) zu berücksichtigen. Für $\varepsilon = 6{,}90\,\mathrm{eV}$, $\mathrm{d}\varepsilon = 0{,}05\,\mathrm{eV}$ erhält man, die vorgegebenen Zahlen eingesetzt,

$$\mathrm{d}N = \frac{2\cdot 4\pi\cdot 10^{-4}\cdot 9{,}11\cdot 10^{-31}\sqrt{2\cdot 9{,}1\cdot 10^{-31}\cdot 6{,}9\cdot 1{,}6\cdot 10^{-19}}\cdot 0{,}05\cdot 1{,}6\cdot 10^{-19}}{(6{,}62\cdot 10^{-34})^3\left[\exp\left(-271+\dfrac{6{,}9\cdot 1{,}6\cdot 10^{-19}}{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300}\right)+1\right]} = 8{,}8\cdot 10^{22}.$$

Die Gesamtzahl freier Elektronen in einem Kupferwürfel der Kantenlänge 1 m beträgt nach (22)

$$\frac{N}{V} = \frac{8{,}9\cdot 10^3\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}}{63{,}6}\,\mathrm{m}^{-3} = 8{,}4\cdot 10^{28}\,\mathrm{m}^{-3}.$$

Bezogen auf den betrachteten Kupferstab des Volumens $V = 10^{-4}\,\mathrm{m}^3$, ergibt sich demzufolge $N = 8{,}4 \cdot 10^{24}$.
Etwa ein Prozent aller freibeweglichen Elektronen haben also eine kinetische Energie innerhalb des angegebenen Bereiches.

### 4.1.3. Statistik der Gasteilchen, Ionen und Protonen

Untersuchen Sie für ein neutrales oder für ein Ionengas unter Normalverhältnissen, zu welchen Ergebnissen die Anwendung der Quantenstatistik im Vergleich zur BOLTZMANN-Statistik führt.

#### Lösung

Wir fassen die BOSE-EINSTEIN-Statistik nach 4.1.1. und die FERMI-DIRAC-Statistik nach 4.1.2. in der Form

$$N_i = \frac{z_i}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}} \pm 1} \quad \text{bzw.} \quad \mathrm{d}N = \frac{g\, 4\pi\, V p^2\, \mathrm{d}p}{h^3 \left(\mathrm{e}^{\alpha + \frac{p^2}{2\mu kT}} \mp 1\right)} \tag{1}$$

zusammen. Der LAGRANGEsche Multiplikator $\alpha$ ergibt sich aus

$$\frac{g\, 4\pi\, V}{h^3} \int\limits_0^\infty \frac{p^2 \mathrm{d}p}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{p^2}{2\mu kT}} \mp 1} = N. \tag{2}$$

Die Transformation

$$t = \frac{p^2}{2\mu\, kT} \tag{3}$$

liefert

$$N = \frac{g\,V}{h^3} (2\pi\, \mu\, kT)^{\frac{3}{2}}\, F_{\mp}(\alpha) \tag{4}$$

mit den Entartungsintegralen

$$F_{\mp}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{t}}{\mathrm{e}^{\alpha+t} \mp 1}\, \mathrm{d}t. \tag{5}$$

Für LAGRANGEsche Multiplikatoren $\alpha > 0$ werden die **Entartungsintegrale** am zweckmäßigsten durch Reihenentwicklung der Form

$$J = \int\limits_0^\infty \frac{t^{n-1}}{\mathrm{e}^{\alpha+t} \mp 1}\, \mathrm{d}t = \sum_{\nu=0}^\infty (\pm 1)^\nu \int\limits_0^\infty t^{n-1}\, \mathrm{e}^{-(\nu+1)(\alpha+t)}\, \mathrm{d}t \tag{6}$$

ausgewertet. Mit Hilfe der Substitution $x = (\nu + 1)t$ erhält man aus (6)

$$J = \int_0^\infty x^{n-1}\,\mathrm{e}^{-x}\,\mathrm{d}x \sum_{\nu=0}^{\infty} (\pm 1)^\nu \frac{\mathrm{e}^{-(\nu+1)\alpha}}{(\nu + 1)^n}. \tag{7}$$

Das Integral wird nach (2.1.5./3) durch die Gammafunktion dargestellt.
Somit folgt für $\alpha > 0$

$$\boxed{\int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{\mathrm{e}^{\alpha+1} \mp 1}\,\mathrm{d}t = \Gamma(n) \sum_{\nu=0}^{\infty} (\pm 1)^\nu \frac{\mathrm{e}^{-(\nu+1)\alpha}}{(\nu + 1)^n} = \Gamma(n)\left(\frac{\mathrm{e}^{-2\alpha}}{1^n} \pm \frac{\mathrm{e}^{-2\alpha}}{2^n} + \frac{\mathrm{e}^{-3}}{3^n} \pm \frac{\mathrm{e}^{-4\alpha}}{4^n} + \cdots\right)}\,. \tag{8}$$

Die in der Klammer stehende Reihe geht im Spezialfall $\alpha = 0$ bei positivem Vorzeichen in die RIEMANNsche Zetafunktion über.[1])
Für $n = 3/2$ gilt nach (2.1.5./6)

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \tag{9}$$

(4), (8) und (9) ergeben daher

$$N = \frac{gV}{h^3} (2\pi\,\mu\,kT)^{\frac{3}{2}} \sum_{\nu=0}^{\infty} (\pm 1)^\nu \frac{\mathrm{e}^{-(\nu+1)\alpha}}{(\nu + 1)^{\frac{3}{2}}}. \tag{10}$$

Zur Abschätzung des Parameters $\alpha$ berücksichtigen wir in (10) zunächst nur das Glied für $\nu = 0$ und erhalten

$$\alpha = \ln \frac{gV\,(2\pi\,\mu\,kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 N}. \tag{11}$$

---

[1]) RIEMANNsche Zetafunktion:

$$\zeta(n) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(\nu + 1)^n} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^n}. \tag{8a}$$

Tabelle 28. Spezielle Werte der RIEMANNschen Zetafunktion

| $n$ | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\zeta(n)$ | $\infty$ | 2,612 | 1,645 | 1,341 | 1,202 | 1,127 | 1,0823 | 1,0547 | 1,0369 |

Bei negativem Vorzeichen im rechten Teil der Summe (8) kann man für $\alpha = 0$ umformen

$$1 - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \frac{1}{4^n} \pm \cdots = \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu+1} \frac{1}{\nu^n} = (1 - 2^{1-n})\,\zeta(n).$$

Nach der Gleichung für das ideale Gas setzen wir $V/N = kT/P$. Ferner ist

$$\mu = \frac{M_r}{N_A} \geqq \frac{A_H}{N_A} = \frac{1{,}01}{6{,}02 \cdot 10^{26}}\ \mathrm{kg}, \quad g > 1.$$

($A_H$ = relative Atommasse des Wasserstoffes, $M_r$ = relative Molekülmasse). Damit folgt aus (11)

$$\alpha > \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi A_H}{N_A} - 3 \ln h + \frac{5}{2} \ln kT - \ln P. \tag{12}$$

Mit den gegebenen Zahlenwerten erhält man für $T = 273$ K, $P = 1{,}033$ at

$$\alpha > 3 \ln \frac{10^{34}}{6{,}62} - \frac{3}{2} \ln \frac{6{,}02 \cdot 10^{26}}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 1{,}01} - \frac{5}{2} \ln \frac{10^{23}}{1{,}38 \cdot 273} -$$

$$- \ln 1{,}033 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 = 10{,}56.$$

Das bedeutet

$$\mathrm{e}^\alpha > \mathrm{e}^{10{,}56} = 10^{4{,}59} \gg 1.$$

Unter Normalverhältnissen kann man für jedes neutrale oder Ionengas $\mathrm{e}^\alpha \gg 1$ setzen und damit die Belegungszahlen an Stelle von (1) durch die Formel

$$N_i = \frac{z_i}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}}} \quad \text{bzw.} \quad \mathrm{d}N = \frac{g\, 4\pi\, V p^2\, \mathrm{d}p}{h^3 \left(\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}}\right)} \tag{13}$$

darstellen. In (13) ist kein Unterschied mehr zwischen der BOSE-EINSTEIN- und der FERMI-DIRAC-Statistik zu erkennen. Setzt man $\alpha$ nach (11) ein, so ergibt sich

$$\mathrm{d}N = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{p^2}{\sqrt{2\mu\, kT}^3}\, \mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2\mu kT}}\, \mathrm{d}p = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}^3}\, \mathrm{e}^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}\, \mathrm{d}v. \tag{14}$$

Diese Formel entspricht der Geschwindigkeitsverteilung (2.1.3./4) des idealen Gases nach der BOLTZMANN-Statistik.

Für $\mathrm{e}^\alpha \gg 1$ bzw. nach (1) für

$$\boxed{\bar{r} = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \gg \frac{h}{\sqrt[3]{g}\, \sqrt{2\pi\, \mu\, kT}} = \frac{2}{\pi \sqrt[3]{g}}\, \lambda_B} \tag{15}$$

gehen somit die BOSE-EINSTEIN-Statistik und die FERMI-DIRAC-Statistik in die BOLTZMANN-Statistik über. $\lambda_B$ bezeichnet die Wellenlänge der zugeordneten **de-Broglieschen Welle** (vgl. 4.3.2./3.).

Ist der **mittlere Abstand** der Mikroteilchen groß gegen ihre DE-BROGLIEsche Wellenlänge, so kann man an Stelle der Quantenstatistik die klassische BOLTZMANN-Statistik anwenden.

Wie man aus (12) bzw. (15) entnimmt, tritt für das materielle Gas der Quantencharakter nur bei sehr großem Druck bzw. sehr niedriger Temperatur in Erscheinung. Er ist um so schwächer, je größer die Gasteilchen sind. Im allgemeinen ist bei materiellen Gasen der mittlere Abstand $\bar{r}$ groß gegen die Wellenlänge der DE-BROGLIEschen Welle, so daß die BOLTZMANN-Statistik angewandt werden kann.

## A Aufgaben

A 4.1.1. Wie groß ist die Zahl der Photonen im Frequenzbereich $\nu = 5{,}15 \cdot 10^{14} \cdots \nu + \mathrm{d}\nu = 5{,}20 \cdot 10^{14}$ Hz bei $T = 3000$ K für einen Hohlraum $V = 1\ \mathrm{m}^3$?

A 4.1.2. Bestimmen Sie die Strahlungsenergie der Photonen im Frequenzbereich $5{,}15 \cdot 10^{14}$ bis $5{,}20 \cdot 10^{14}$ Hz bei $T = 3000$ K in einem Hohlraum von $1\ \mathrm{m}^3$.

A 4.1.3. Berechnen Sie den LAGRANGEschen Multiplikator $\alpha$ für Elektronen in Silber bei $T = 100$ K. $\varrho_{\mathrm{Ag}} = 10{,}5\ g\ \mathrm{cm}^{-3}$, $A_{\mathrm{Ag}} = 107{,}9$.

A 4.1.4. Untersuchen Sie für Silber, bei welchen kinetischen Energien die Elektronenverteilung nach der klassischen BOLTZMANN-Statistik beschrieben werden kann $\left(\alpha + \frac{\varepsilon}{kT} \geqq 5\right)$. Die Temperatur betrage $T = 100$ K.

A 4.1.5. Wie groß ist die Zahl der Elektronen mit kinetischen Energien zwischen 2,0 und 2,1 eV in einem Silberwürfel von 1 cm Kantenlänge bei 100 K? Bestimmen Sie die Gesamtzahl der freien Elektronen.

A 4.1.6. Wie groß ist der LAGRANGEsche Multiplikator $\alpha$ für Protonen bei $T = 10^6$ K? Die Protonenkonzentration betrage $N_0 = 10^{20}\ \mathrm{m}^{-3}$, $g = 2$.

A 4.1.7. Berechnen Sie, für welche Konzentrationen Protonen der Temperatur $T = 10^6$ K nach der BOLTZMANN-Statistik behandelt werden können ($\alpha \geqq 5$).

A 4.1.8. Für welche Konzentration können Elektronen der Temperatur $T = 10^6$ K nach der BOLTZMANN-Statistik behandelt werden? Welche Schlußfolgerungen ergeben sich daraus für die Plasmaphysik? Der Gewichtsfaktor ist mit $g = 2$ anzusetzen.

A 4.1.9. Bestimmen Sie nach der BOSE-EINSTEIN-Statistik und nach der FERMI-DIRAC-Statistik die Innere Energie eines einatomigen Gases.

A 4.1.10. Geben Sie die Werte des Integrals

$$J(\alpha) = \int_0^\infty \frac{t}{\mathrm{e}^{\alpha+t} + 1}\,\mathrm{d}t$$

für $\alpha = +1$ und für $\alpha = -1$ an.

# 4.2. Strahlungsgesetze

## E Einführung

Die Gesetze der Strahlung ergeben sich aus der BOSE-EINSTEIN-Statistik für den Spezialfall $\alpha = 0$. Nach (4.1.1./26) erhält man als Zahl der Photonen im Frequenzbereich $\nu \cdots \nu + \mathrm{d}\nu$, bezogen auf das Volumen $V = 1\ \mathrm{m}^3$,

$$\mathrm{d}N = \frac{4\pi g\,\nu^2\,\mathrm{d}\nu}{c^3\left(\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}. \qquad (1)$$

Hieraus folgt für den Energieanteil der Photonen im Frequenzbereich $\nu \cdots \nu + \mathrm{d}\nu$, bezogen auf ein Strahlungsfeld mit dem Volumen $V = 1\ \mathrm{m}^3$,

$$\varrho_\nu\, \mathrm{d}\nu = \varepsilon_\nu\, \mathrm{d}N = h\nu\, \mathrm{d}N = \frac{4\pi g\, h\nu^3\, \mathrm{d}\nu}{c^3 \left(\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} \tag{2}$$

PLANCKsches Strahlungsgesetz

(vgl. Bild 49).

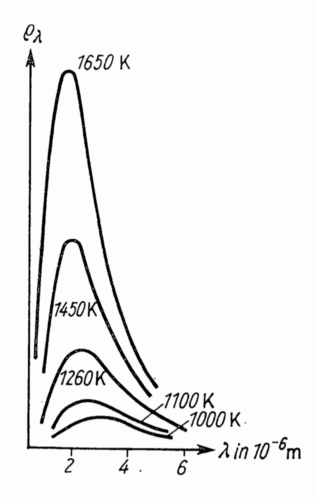



Bild 49. PLANCKsches Strahlungsgesetz und WIENsches Verschiebungsgesetz.

$\varrho_\nu$ wird als spektrale Energiedichte bezeichnet.
Zur Unterteilung der Strahlung auf gleich große Wellenlängenbereiche führt man gemäß

$$\varrho_\nu\, |\mathrm{d}\nu| = \varrho_\lambda\, |\mathrm{d}\lambda| \quad \text{bzw.} \quad \varrho_\lambda = \varrho_\nu\, \frac{c}{\lambda^2} \tag{3}$$

die Dichtefunktion $\varrho_\lambda$ ein.
Aus dem PLANCKschen Strahlungsgesetz (2) lassen sich alle übrigen Strahlungsgesetze ableiten. Im Grenzfall

$$h\nu \gg kT \tag{4}$$

erhält man das **Wiensche Strahlungsgesetz**

$$\varrho_\nu\, \mathrm{d}\nu = \frac{4\pi g\, h\nu^3}{c^3}\, \mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{5}$$

Der entgegengesetzte Grenzfall

$$h\nu \ll kT \tag{6}$$

liefert das **Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz**

$$\boxed{\varrho_\nu \, \mathrm{d}\nu = \frac{4\pi g \, kT\nu^2 \, \mathrm{d}\nu}{c^3}}\,. \tag{7}$$

Die Maxima der Dichtefunktionen $\varrho_\nu$ bzw. $\varrho_\lambda$ ergeben in Abhängigkeit von der Temperatur $T$ die Frequenzen bzw. Wellenlängen größter Strahlungsdichte. Sie sind im **Wienschen Verschiebungsgesetz**

$$\boxed{\nu_{\max} = \frac{2{,}822 \, kT}{h}} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\lambda_{\max} = \frac{hc}{4{,}965 \, kT}} \tag{8}$$

fixiert.

Integriert man (2) über sämtliche Frequenzen, so folgt für die im Raum $V = 1 \ \mathrm{m}^3$ enthaltene **Gesamtenergie der Strahlung**

$$\boxed{E = \int_0^\infty \varrho_\nu \, \mathrm{d}\nu = \frac{4g}{15} \frac{\pi^5 k^4 T^4}{c^3 h^3}}\,. \tag{9}$$

Die von $1 \ \mathrm{m}^2$ schwarzer Strahlungsfläche senkrecht in den Raumwinkel 1 ausgestrahlte Leistung des Frequenzbereiches $\nu \cdots \nu + \mathrm{d}\nu$ wird als **spektrale Energieflußdichte** $2K_\nu \, \mathrm{d}\nu$ bezeichnet. Zwischen der **spektralen Energiedichte** und der spektralen Energieflußdichte besteht die Beziehung (vgl. Problem 4.2.2.)

$$2K_\nu = \frac{c\varrho_\nu}{4\pi n_0}. \tag{10}$$

$n_0$ bedeutet die Brechzahl. Für die von $1 \ \mathrm{m}^2$ Strahlungsfläche in den Halbraum ausgehende Strahlungsleistung folgt im Falle $n_0 = 1$ das

**Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz**

$$\boxed{M = 2\pi \int_0^\infty K_\nu \, \mathrm{d}\nu = \frac{2\pi^5 k^4 T^4}{15 c^2 h^3} = 5{,}67 \cdot 10^{-8} \, T^4 \, \mathrm{Wm^{-2} \, K^{-4}}}\,. \tag{11}$$



## Probleme

### 4.2.1. Maxima der spektralen Energieverteilung

Bestimmen Sie das Maximum der spektralen Energieverteilung nach dem PLANCKschen Strahlungsgesetz. Vergleichen Sie die sich für $T = 1\,500$ K ergebenden Werte bei Unterteilung der Frequenzskale und bei Unterteilung der Wellenlängenskale in gleiche Abschnitte. Wie verschieben sich die Maxima bei Erhöhung der Temperatur auf $T = 3\,000$ K?

**Lösung**

Nach dem PLANCKschen Strahlungsgesetz (4.2./2) beträgt die spektrale Energiedichte

$$\varrho_\nu = \frac{4\pi g h \nu^3}{c^3 \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}. \tag{1}$$

Zur Bestimmung des Maximums dieser Verteilungsfunktion setzen wir

$$x = \frac{h\nu}{kT}. \tag{2}$$

Die Extremwerte der Dichtefunktion (1) sind dann durch die transzendente Gleichung

$$\frac{d}{dx} \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{e^x (3 - x) - 3}{(e^x - 1)^2} x^2 = 0 \tag{3}$$

bestimmt. Ihre Wurzel erhält man durch numerische Rechnung:

$$x_{\max}(\nu) = \frac{h\nu_{\max}}{kT} = 2{,}822. \tag{4}$$

Für die Frequenz $\nu_{\max}$ größter Strahlungsdichte bei Zerlegung nach **gleichen Abschnitten $\Delta\nu$** der Frequenz folgt

$$\nu_{\max} = \frac{2{,}822\, kT}{h} = 5{,}88 \cdot 10^{10}\, T\ \mathrm{s}^{-1}. \tag{5}$$

Zahlen eingesetzt, ergibt für $T = 1\,500$ K

$$\nu_{\max}(1\,500\ \mathrm{K}) = \frac{2{,}822 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1\,500}{6{,}63 \cdot 10^{-34}}\ \mathrm{s}^{-1} = 8{,}82 \cdot 10^{13}\ \mathrm{Hz},$$

für $T = 3\,000$ K

$$\nu_{\max}(3\,000\ \mathrm{K}) = 1{,}765 \cdot 10^{14}\ \mathrm{Hz}.$$

Den errechneten Frequenzen entsprechen die Wellenlängen

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{8{,}82 \cdot 10^{13}}\,\mathrm{m} = 3{,}4 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m} \quad \text{bzw.} \quad 1{,}7 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m}.$$

Die Maxima der spektralen Energieverteilung liegen demnach im Ultraroten. Sie verschieben sich mit zunehmender Temperatur in Richtung auf den sichtbaren Bereich.
Bei vielen experimentellen Untersuchungen wird das Spektrum nach **gleichen Abschnitten** $\Delta\lambda$ der Wellenlänge $\lambda$ zerlegt. Zwischen den Verteilungsdichten der Frequenz $\varrho_\nu$ und der Wellenlänge $\varrho_\lambda$ besteht wegen

$$\varrho_\nu\,|\mathrm{d}\nu| = \varrho_\lambda\,|\mathrm{d}\lambda|$$

die Beziehung

$$\varrho_\lambda = \varrho_\nu \left|\frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}\lambda}\right| = \varrho_\nu \left|\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\frac{c}{\lambda}\right| = \frac{c}{\lambda^2}\,\varrho_\nu. \tag{6}$$

Wir ersetzen in der spektralen Verteilungsdichte (1) die Frequenz $\nu$ gemäß $\nu = c/\lambda$ durch die Wellenlänge und erhalten damit aus (6)

$$\varrho_\lambda = \frac{c\varrho_\nu}{\lambda^2}\,\frac{8\pi\,hc}{\lambda^5\left(\mathrm{e}^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1\right)}. \tag{7}$$

Setzt man darin wieder

$$x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{hc}{kT\lambda}, \tag{2}$$

so folgt der Extremwert aus der Bedingungsgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\,\frac{x^5}{\mathrm{e}^x - 1} = \frac{\mathrm{e}^x\,(5 - x) - 5}{(\mathrm{e}^x - 1)^2}\,x^4 = 0. \tag{8}$$

Die transzendente Gleichung hat die Wurzel

$$x_{\max}(\lambda) = 4{,}965.$$

Als Wellenlänge $\lambda_{\max}$ größter Strahlungsdichte bei Zerlegung nach gleichen Abschnitten $\Delta\lambda$ der Wellenlänge ergibt sich somit

$$\boxed{\lambda_{\max} = \frac{hc}{4{,}965\,kT} \qquad \text{(Wiensches Verschiebungsgesetz)}}\,. \tag{9}$$

Durch Einsetzen von Zahlen erhält man für $T = 1\,500\,\mathrm{K}$

$$\lambda_{\max}(1\,500\,\mathrm{K}) = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{4{,}965 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1\,500}\,\mathrm{m} = 1{,}93 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m},$$

dagegen für $T = 3\,000\,\mathrm{K}$

$$\lambda_{\max}(3\,000\,\mathrm{K}) = 0{,}966 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m}.$$

Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Maximum nach kürzeren Wellenlängen (vgl. Bild 49).
Die Maxima der spektralen Energieverteilung unterscheiden sich, je nachdem ob die experimentelle Untersuchung eine Zerlegung nach gleichen Abschnitten der Frequenz oder der Wellenlänge vornimmt.

## 4.2.2. Stefan-Boltzmannsches Gesetz der Gesamtstrahlung

Eine Metallplatte der Fläche $A = 40\ \text{m}^2$ mit dem Emissionsverhältnis $\varepsilon = 0{,}70$ habe die Temperatur $T = 900$ K. In der Entfernung $r = 500$ m unter dem Winkel $\vartheta = 60°$ gegen die Normale der Fläche $A$ befindet sich eine verglaste Fläche $A_0 = 25\ \text{m}^2$ mit dem Emissionsverhältnis $\varepsilon_0 = 0{,}90$ (vgl. Bild 50). $A$ und $A_0$ stehen parallel zueinander. Wie groß ist die Strahlungsenergie, die je Stunde von der Metallplatte auf die Glasfläche übertragen wird?

### Lösung

Wir betrachten den von Strahlungsenergie durchfluteten Raum. Im Raumelement $\mathrm{d}V$ sei zu einem bestimmten Zeitpunkt die Energie $\mathrm{d}E$ enthalten. Der Grenzwert

$$\varrho = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V} \tag{1}$$

gibt die **Energiedichte** an. Auf das Frequenzintervall $\mathrm{d}\nu$ entfällt davon der Anteil

$$\mathrm{d}\varrho = \varrho_\nu\,\mathrm{d}\nu, \tag{1a}$$

der als **spektrale Energiedichte** bezeichnet wird.

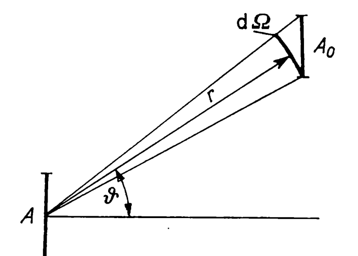



Bild 50. Strahlung einer Fläche $A$ auf eine Fläche $A_0$.

Eine Strahlungsfläche $\mathrm{d}\mathfrak{A}$ strahlt bei unpolarisierter Strahlung über den Frequenzbereich $\nu \cdots \nu + \mathrm{d}\nu$ je Sekunde in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega = \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi$ die Energiemenge

$$\mathrm{d}W = \mathrm{d}\mathfrak{J}_\nu \cdot \mathrm{d}\mathfrak{A}\,\mathrm{d}\nu = 2K_\nu\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\mathfrak{A} \cdot \overrightarrow{\mathrm{d}\Omega} = 2K_\nu\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}A\cos\vartheta. \tag{2}$$

$\vartheta$ gibt dabei den Winkel zwischen der Flächennormalen auf die Strahlungsfläche und der Strahlrichtung an (vgl. Bild 50). $K_\nu\,\mathrm{d}\nu$ wird als **spektrale Strahlungsflußdichte** der linear polarisierten Strahlung definiert. Der Faktor $g = 2$ ist zu setzen, da jede unpolarisierte elektromagnetische Schwingung in zwei zueinander senkrecht schwingende Komponenten zerlegt werden kann.

Die gesamte von $\mathrm{d}\mathfrak{A}$ in den Halbraum gehende Strahlung des Frequenzbereiches $\nu \cdots \nu + \mathrm{d}\nu$ folgt durch Integration

$$W = \mathfrak{J}_\nu \cdot \mathrm{d}\mathfrak{A}\,\mathrm{d}\nu = \int_0^{2\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\,K_\nu\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}A\cos\vartheta\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = 2\pi\,K_\nu\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}A. \tag{3}$$

Um den Zusammenhang zwischen Energiedichte und Strahlungsflußdichte herzuleiten, betrachten wir ein Raumelement $\mathrm{d}V$. Dieses umgeben wir mit einer Kugel vom Radius $r$ (vgl. Bild 51). Auf der Kugeloberfläche greifen wir das Flächenelement $\overrightarrow{\mathrm{d}\sigma}$ heraus. Von $\overrightarrow{\mathrm{d}\sigma}$ aus erscheint das Raumelement $\mathrm{d}V$ unter einem Raumwinkel

$$\mathrm{d}\Omega = \frac{\mathrm{d}f}{r^2}, \tag{4}$$

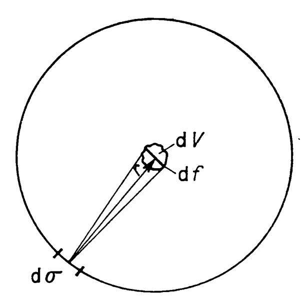



Bild 51. Zur Ableitung des Zusammenhanges zwischen Energiedichte und Strahlungsflußdichte.

wobei $\mathrm{d}f$ die dem Flächenelement $\overrightarrow{\mathrm{d}\sigma}$ zugekehrte Querschnittsfläche des Raumelementes $\mathrm{d}V$ angibt. Für die von $\overrightarrow{\mathrm{d}\sigma}$ nach $\mathrm{d}V$ gehende Strahlungsleistung ergibt sich damit aus (2), $\vartheta = 0$ beachtet,

$$\mathrm{d}\mathfrak{J}_\nu \cdot \overrightarrow{\mathrm{d}\sigma}\,\mathrm{d}\nu = 2K_\nu\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\sigma\,\mathrm{d}\Omega = 2K_\nu\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\sigma\,\frac{\mathrm{d}f}{r^2}. \tag{5}$$

Die von $\overrightarrow{\mathrm{d}\sigma}$ auf $\mathrm{d}V$ gerichtete Strahlung besitzt hiernach die Energieflußdichte

$$\mathfrak{j}_\nu\,\overrightarrow{\mathrm{d}\sigma}\,\mathrm{d}\nu = \frac{\mathrm{d}\mathfrak{J}_\nu \cdot \overrightarrow{\mathrm{d}\sigma}\,\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}f} = \frac{2K_\nu\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\sigma}{r^2}. \tag{6}$$

In gleicher Weise strahlen sämtliche Punkte der Kugel auf das Raumgebiet $\mathrm{d}V$ und bewirken damit eine gegenüber (6) um den Faktor $4\pi r^2/\mathrm{d}\sigma$ vergrößerte Flußdichte, d. h., die spektrale Energieflußdichte in $\mathrm{d}V$ beträgt insgesamt

$$|\mathfrak{j}_\nu|\,\mathrm{d}\nu = 8\pi\,K_\nu\,\mathrm{d}\nu. \tag{7}$$

Sie geht gemäß

$$|\mathfrak{j}_\nu|\,\mathrm{d}\nu = \varrho_\nu\,\mathrm{d}\nu\,\frac{c}{n_0} \tag{8}$$

aus der spektralen Energiedichte $\varrho_\nu \, \mathrm{d}\nu$ im Strahlungsraum und der Geschwindigkeit $c/n_0$ des Energietransportes hervor. Aus (7) und (8) folgt als Zusammenhang zwischen Energiedichte und Strahlungsflußdichte

$$\varrho_\nu \, \mathrm{d}\nu \, \frac{c}{n_0} = 8\pi \, K_\nu \, \mathrm{d}\nu$$

bzw. unter Anwendung des PLANCKschen Strahlungsgesetzes (4.2./2)

$$\boxed{K_\nu = \frac{1}{8\pi} \frac{c}{n_0} \varrho_\nu = \frac{h\nu^3}{n_0 c^2 \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}}. \tag{9}$$

Die Integration über das gesamte Spektrum ergibt nach (4.1.3./6) bis (4.1.3./8) für den Exponenten $n = 4$

$$\int_0^\infty 2K_\nu \, \mathrm{d}\nu = \frac{2h}{n_0 c^2} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \, \mathrm{d}\nu = \frac{2k^4 T^4}{n_0 c^2 h^3} \, \Gamma(4) \, \zeta(4).$$

Mit $\Gamma(4) = 3! = 6$, $\zeta(4) = \pi/90 = 1{,}0823$ folgt

$$\int_0^\infty 2K_\nu \, \mathrm{d}\nu = \frac{2\pi^4 k^4 T^4}{15 n_0 c^2 h^3}. \tag{10}$$

Die in den Halbraum ausgestrahlte Leistung ist nach (3) das $\pi$-fache dieses Wertes. Somit erhält man für den in einer Sekunde von der Strahlungsfläche 1 m² ausgehenden Energiestrom, $n = 1$ angenommen,

$$\boxed{\begin{array}{c} M = \dfrac{2\pi^5 k^4 T^4}{15 c^2 h^3} = \sigma' \, T^4 = 5{,}67 \cdot 10^{-8} T^4 \, \mathrm{W m^{-2} K^{-4}} \\ \text{STEFAN-BOLTZMANNsches Strahlungsgesetz} \end{array}}. \tag{11}$$

Für die von der Fläche $\mathrm{d}A$ mit dem Emissionsvermögen $\varepsilon$ an die Fläche $\mathrm{d}A_0$ mit dem Emissionsvermögen $\varepsilon_0$ unter dem Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ übertragene Strahlungsleistung erhält man aus (2)

$$|\mathfrak{J}| = \int_0^\infty |\mathfrak{J}_\nu| \, \mathrm{d}\nu = 2 \, \mathrm{d}A \, \varepsilon\varepsilon_0 \cos\vartheta \, \mathrm{d}\Omega \int_0^\infty K_\nu \, \mathrm{d}\nu,$$

d. h. wegen (10)

$$|\mathfrak{J}| = \frac{2\pi^4 k^4}{15 n_0 c^2 h^3} \, \mathrm{d}A \, \varepsilon\varepsilon_0 \cos\vartheta \, \mathrm{d}\Omega T^4 = \frac{\sigma'}{\pi n_0} \, \mathrm{d}A \, \varepsilon\varepsilon_0 \cos\vartheta \, \mathrm{d}\Omega T^4. \tag{12}$$

Nach Bild 50 ist

$$\mathrm{d}\Omega = \frac{\mathrm{d}A_0 \cos\vartheta}{r^2}. \tag{13}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt

$$|\mathfrak{J}| = \frac{5{,}65 \cdot 10^{-3} \cdot 40 \cdot 0{,}7 \cdot 0{,}9 \cdot 0{,}5^2 \cdot 25 \cdot 900^4 \cdot 60^2 \cdot 0{,}239 \cdot 10^{-3}}{3{,}14 \cdot 500^2} \text{ kcal h}^{-1} =$$

$$= 6{,}4 \text{ kcal h}^{-1}.$$

### 4.2.3. Messung von *h* und *k* aus Strahlungsvorgängen

Die von einem schwarzen Körper mit der Oberfläche $A = 1\ \mathrm{m}^2$ in den Halbraum emittierte Leistung bei $T = 1000\ \mathrm{K}$ beträgt nach Messungen von LUMMER und PRINGSHEIM 56,53 kW. Als Wellenlänge größter spektraler Verteilungsdichte ergibt sich bei gleichmäßiger Unterteilung der Wellenlängenskale für die angegebene Temperatur $\lambda_{\max} = 29010 \cdot 10^{-10}$ m.
Berechnen Sie daraus das PLANCKsche Wirkungsquantum $h$ und die BOLTZMANN-Konstante $k$.

**Lösung**

Das WIENsche Verschiebungsgesetz (4.2.1./8) liefert eine Beziehung zwischen $h$ und $k$:

$$\frac{h}{k} = \frac{4{,}965\, \lambda_{\max} T}{c}. \tag{1}$$

Darin sind sämtliche Größen rechts bekannt oder durch Messung zu bestimmen. Eine weitere Gleichung folgt aus dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz (4.2./11) über die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers:

$$M = \frac{2\pi^5 k^4 T^4}{15 c^2 h^3} = \sigma' T^4 = 5{,}67 \cdot 10^{-8} T^4 \text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-4}. \tag{2}$$

Multipliziert man (2) mit der dritten Potenz des WIENschen Verschiebungsgesetzes (1), so ergibt sich, aufgelöst nach der BOLTZMANN-Konstanten,

$$k = \frac{4{,}965^3 \cdot 15}{2\pi^5 c} \frac{\lambda_{\max}^3 M}{T}. \tag{3}$$

Mit diesem Wert folgt aus dem WIENschen Verschiebungsgesetz (1)

$$h = \frac{4{,}965^4 \cdot 15}{2\pi^5 c^2} \lambda_{\max}^4 M. \tag{4}$$

Mit den gegebenen Werten erhält man

$$k = \frac{4{,}965^3 \cdot 15}{2\pi^5 \cdot 3 \cdot 10^8} \frac{(2{,}901 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 56{,}53 \cdot 10^3}{10^3} \text{ J K}^{-1} = 1{,}380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1},$$

$$h = \frac{4{,}965^4 \cdot 15}{2\pi^5 \cdot (3 \cdot 10^8)^2} \cdot (2{,}901 \cdot 10^{-6})^4 \cdot 56{,}53 \cdot 10^3 \text{ Js} = 6{,}626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}.$$

## 4.2.4. Zustandsgrößen des Strahlungsfeldes — Strahlungsdruck

In einem Hohlraum mit dem Volumen $V = 1000\,\mathrm{m}^3$ beträgt die Temperatur $T = 1000\,\mathrm{K}$. Berechnen Sie die Freie Energie $F$, die Entropie $S$ und die Innere Energie $U$ des Strahlungsfeldes. Wie groß ist der Strahlungsdruck? Welche Werte ergeben sich für die Freie Enthalpie $G$ und für das Chemische Potential $\mu_{\mathrm{c}}$?

**Lösung**

Aus dem PLANCKschen Strahlungsgesetz (4.2./2), bezogen auf das Volumen $V$, ergibt sich durch Integration (vgl. 4.2.2./10)

$$U = \int \varepsilon_\nu \,\mathrm{d}N = \frac{4\pi g V h}{c^3} \int\limits_0^\infty \frac{\nu^3 \,\mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{4\pi^5 g V k^4 T^4}{15 c^3 h^3}. \tag{1}$$

Durch Ableitung nach der Temperatur erhält man daraus die spezifische Wärmekapazität

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{16\pi^5 g V k^4 T^3}{15 c^3 h^3}. \tag{2}$$

Nach (2.2.4./3) gilt

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \tag{3}$$

Bis auf eine vom Volumen abhängige Konstante folgt damit für die Entropie

$$S = \int \frac{C_v}{T} \,\mathrm{d}T = \frac{16\pi^5 g V k^4 T^3}{45 c^3 h^3}. \tag{4}$$

Hieraus ergibt sich für die Freie Energie der Strahlung

$$F = U - TS = -\frac{4\pi^5 g V k^4 T^4}{45\, c^3 h^3}. \tag{5}$$

Der Strahlungsdruck wird gleich

$$P_{\mathrm{Str}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\pi^5 g h^4 T^4}{45 c^3 h^3} = \frac{U}{3V}, \tag{6}$$

weicht also von dem Gesetz

$$PV = \frac{2}{3} U \tag{2.5.1./7}$$

ab. Für die Freie Enthalpie folgt aus (5) und (6)

$$G = F + P_{\mathrm{Str}} V = 0. \tag{7}$$

Damit ist auch das Chemische Potential $\mu_{\mathrm{c}}$ gleich Null.

Mit den gegebenen Werten erhält man

$$F = -\frac{8 \cdot 3{,}14^5 \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3)^4 \cdot 10^3}{45 \cdot (3 \cdot 10^8)^3 \cdot (6{,}63 \cdot 10^{-34})^3}\,\mathrm{J} = -0{,}252\,\mathrm{J},$$

$$S = 1{,}01 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{J\,K^{-1}}, \quad U = 0{,}756\,\mathrm{J}.$$

Der Strahlungsdruck wird gleich

$$P_{\mathrm{Str}} = \frac{0{,}756}{3 \cdot 10^3}\,\mathrm{N\,m^{-2}} = 2{,}57 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{at},$$

kann also bei starker Evakuierung und hohen Temperaturen über dem Gasdruck liegen.

## 4.2.5. Zahl emittierter Photonen

Wie groß ist die Zahl der Photonen, die in einer Sekunde von einer Strahlungsfläche der Größe $\sigma = 4\,\mathrm{m}^2$ bei 2000 K emittiert werden? Welche Photonenzahl ergibt sich für den sichtbaren Bereich ($\lambda = 3900 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m} \cdots 7800 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$)?

### Lösung

Nach dem Planckschen Strahlungsgesetz beträgt die Energiedichte für das Frequenzintervall $\mathrm{d}\nu$

$$\varrho_\nu\,\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi h\nu^3\,\mathrm{d}\nu}{c^3\left(\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}. \tag{1}$$

Dabei wird unpolarisierte Strahlung vorausgesetzt. Zwischen der Photonenzahl im Frequenzintervall $\nu \cdots \nu + \mathrm{d}\nu$ und der Energiedichte besteht die Beziehung

$$\mathrm{d}N h\nu = \varrho_\nu\,\mathrm{d}\nu. \tag{2}$$

Andererseits hängt die Strahlungsflußdichte $2\,K_\nu$ mit der Energiedichte gemäß

$$2K_\nu = \frac{1}{4\pi}\frac{c}{n_0}\varrho_\nu \tag{4—5./9}$$

zusammen. Die gesamte in einer Sekunde in den Halbraum emittierte Strahlung beträgt bei einem schwarzen Strahler $2\pi\,K_\nu$. Somit folgt für die gesuchte Teilchenzahl im Spektralbereich $\nu \cdots \nu + \mathrm{d}\nu$, $n_0 = 1$ angenommen,

$$\mathrm{d}N_\sigma = \sigma\frac{c}{4}\frac{\varrho_\nu}{h\nu}\,\mathrm{d}\nu = \sigma\frac{2\pi}{c^2}\frac{\nu^2}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,\mathrm{d}\nu. \tag{3}$$

Die Gesamtzahl der von der Fläche emittierten Photonen ergibt sich daraus durch Integration:

$$N_\sigma = \sigma\frac{2\pi}{c^2}\int\limits_0^\infty \frac{\nu^2\,\mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{\sigma\,2\pi}{c^2}\frac{k^3T^3}{h^3}\int\limits_0^\infty \frac{x^2\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1}. \tag{4}$$

(4.1.3./8) angewandt, liefert mit $\Gamma(3) = 2$, $\zeta(3) = 1{,}202$

$$N_\sigma = \frac{\sigma \cdot 4{,}808\,\pi}{c^2} \frac{k^3 T^3}{h^3}. \qquad (5)$$

Mit den vorgegebenen Zahlen erhält man

$$N_\sigma = \frac{4 \cdot 4{,}808 \cdot 3{,}14 \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23})^3 \cdot (2 \cdot 10^3)^3}{(3 \cdot 10^8)^2 \cdot (6{,}63 \cdot 10^{-34})^3}\,\mathrm{s}^{-1} = 4{,}9 \cdot 10^{25}\,\mathrm{s}^{-1}.$$

Zur Berechnung des auf den sichtbaren Bereich entfallenden Anteils berücksichtigen wir in (3) $h\nu/kT \gg 1$. Damit folgt aus (3)

$$\mathrm{d}N_\sigma = \sigma \frac{2\pi}{c^2} \frac{k^3 T^3}{h^3} \int\limits_{x_u}^{x_o} x^2 \mathrm{e}^{-x}\,\mathrm{d}x \qquad (6)$$

mit

$$x_u = \frac{hc}{kT\lambda_u} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 7{,}8 \cdot 10^{-7}} = 9{,}23,$$

$$x_o = \frac{7{,}20 \cdot 10^{-6}}{3{,}9 \cdot 10^{-7}} = 18{,}46.$$

Die Auswertung des Integrals liefert

$$\int\limits_{x_u}^{x_o} x^2 \mathrm{e}^{-x}\,\mathrm{d}x = -[\mathrm{e}^{-x}(x^2 + 2x + 2)]_{9{,}23}^{18{,}46} = 0{,}88 \cdot 10^{-2}.$$

Damit folgt aus (6) als Photonenzahl im sichtbaren Bereich

$$\mathrm{d}N_\sigma = \frac{4 \cdot 2 \cdot 3{,}14 \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 10^3)^3}{(3 \cdot 10^8)^2 \cdot (6{,}63 \cdot 10^{-34})^3} \cdot 0{,}88 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{s}^{-1} = 1{,}8 \cdot 10^{23}\,\mathrm{s}^{-1},$$

also etwas weniger als ein halbes Prozent der Gesamtzahl an Photonen.



## Aufgaben

A 4.2.1. Der Schmelzpunkt des Wolframs liegt bei 3300 °C. Berechnen Sie das Maximum der spektralen Energieverteilung bei dieser Temperatur sowohl für die Skale der Wellenlängen als auch der Frequenzen.

A 4.2.2. Innerhalb welchen Temperaturbereiches liegt das Maximum der spektralen Energieverteilung im Sichtbaren ($3900 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m} < \lambda < 7800 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$)?

A 4.2.3. Wie hoch ist die Temperatur der Sirius-Oberfläche ($\lambda_{max} = 2590 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$)?

A 4.2.4. Das Maximum des Sonnenspektrums liegt bei $\lambda_{max} = 4700 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$ ($\lambda$-Skale). Berechnen Sie daraus die Temperatur der Sonnenoberfläche (Sonne als schwarzer Strahler behandelt).

A 4.2.5. Bei der kontrollierten Kernfusion wird mit einer Temperatur von $10^7$ K gerechnet. Wo liegt das Maximum der Strahlungsdichte ($\lambda$-Skale)?

A 4.2.6. Wie groß ist die Photonenzahl in 1 mm³ bei 300 K Temperatur im Strahlungsfeld eines schwarzen Hohlraumstrahlers?

A 4.2.7. Wie groß ist der Strahlungsdruck für schwarze Strahlung bei der Temperatur $T = 10^6$ K?

A 4.2.8.* Eine gerade periodische Funktion ist im Intervall $-1 \cdots +1$ gleich $f(x) = 2x^2 - x^4$. Entwickeln Sie diese in eine FOURIER-Reihe, und weisen Sie damit die Beziehung

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

nach.

A 4.2.9. Welche Energie wird von einer oxidierten Kupferplatte der Fläche $A = 2\,\mathrm{m}^2$ in einer Stunde bei 400 K ausgestrahlt? Das Emissionsverhältnis für oxydiertes Kupfer beträgt $\varepsilon = 0{,}72$.

A 4.2.10. Welche Strahlungsenergie überträgt je Stunde eine 10 m² große Platte ($\varepsilon = 0{,}8$) der Temperatur 1500 K auf eine unter dem Winkel 45° dagegen geneigte Fläche ($\varepsilon = 0{,}6$) von 20 m², die sich 400 m entfernt unter dem Winkel $\vartheta = 30°$ gegen die Flächennormale des Strahlers befindet (vgl. Bild 50)?

## 4.3. Zustandsgrößen der Bose-Einstein- und der Fermi-Dirac-Verteilung

### E Einführung

Grundlage der Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen in der Quantenstatistik sind die **Besetzungszahlen**

$$N_i = \frac{z_i}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}} \mp 1} \quad \text{bzw.} \quad \mathrm{d}N = \frac{4\pi g\, V p^2\, \mathrm{d}p}{h^3 \left(e^{\alpha + \frac{\varepsilon(p)}{kT}} \mp 1\right)} \tag{1}$$

(oberes Vorzeichen BOSE-EINSTEIN-, unteres FERMI-DIRAC-Verteilung) und die Gewichte der statistischen Verteilungen. Nach (4.1.1./11) gilt für die BOSE-EINSTEIN-Statistik

$$\ln W_{\mathrm{BE}} = \sum_i \left(z_i \ln z_i - \sum_j Z_{ij} \ln Z_{ij}\right), \tag{2}$$

nach (4.1.2./5) für die FERMI-DIRAC-Statistik

$$\ln W_{\mathrm{FD}} = \sum_i \left[z_i \ln z_i - N_i \ln N_i - (z_i - N_i) \ln (z_i - N_i)\right]. \tag{3}$$

Mit Hilfe der Beziehung (4.1.1./11) ergibt sich aus (2)

$$\ln W_{\mathrm{BE}} = \sum_i \left[z_i \ln z_i + \sum_j Z_{ij} (\alpha j + \beta j \varepsilon_i - \gamma_i + 1)\right]. \tag{4}$$

Hierin (4.1.1./18) und die Nebenbedingungen (6) bis (9) berücksichtigt, folgt

$$\ln W_{\mathrm{BE}} = -\sum_i z_i \ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\alpha - \frac{\varepsilon_i}{kT}}\right) + \alpha N + \frac{U}{kT}. \tag{5}$$

Die Zahl der Zellen $z_i$ bzw. d$z$ im Phasenraum $\Delta\Phi_i$ bzw. d$\Phi$ beträgt nach (4.1.1./3)

$$z_i = \frac{4\pi g\, V p_i^2 \Delta p_i}{h^3} \quad \text{bzw.} \quad \mathrm{d}z = \frac{4\pi g\, V p^2\, \mathrm{d}p}{h^3} = \frac{4\sqrt{2}\, g\, V\, \mu^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}\, \mathrm{d}\varepsilon}{h^3}. \tag{6}$$

Als Entropie der Bose-Einstein-Verteilung erhält man damit nach Übergang von der Summierung zur Integration

$$S_{\mathrm{BE}} = k \ln W_{\mathrm{EB}} =$$

$$= -\frac{4\sqrt{2}\,\pi g\, V k \mu^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int\limits_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\alpha - \frac{\varepsilon}{kT}}\right) \mathrm{d}\varepsilon + \mathrm{k}\alpha N + \frac{U}{T}. \tag{7}$$

Für die Fermi-Dirac-Verteilung ergibt sich aus (3)

$$\ln W_{\mathrm{FD}} = \sum_i \left(-z_i \ln \frac{z_i - N_i}{z_i} + N_i \ln \frac{z_i - N_i}{N_i}\right), \tag{8}$$

woraus man mit den Besetzungszahlen nach (1)

$$\ln W_{\mathrm{FD}} = \sum_i z_i \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\alpha - \frac{\varepsilon_i}{kT}}\right) + \alpha N + \frac{U}{T} \tag{9}$$

erhält. Als Entropie der Fermi-Dirac-Verteilung folgt, (6) eingesetzt und die Summierung durch die Integration ersetzt,

$$S_{\mathrm{FD}} = k \ln W_{\mathrm{FD}} =$$

$$= \frac{4\sqrt{2}\,\pi g\, V k \mu^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int\limits_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\alpha - \frac{\varepsilon}{kT}}\right) \mathrm{d}\varepsilon + \alpha N k + \frac{Uk}{T}. \tag{10}$$

Durch Zusammenfassung beider Verteilungen wird die **Freie Energie** $F = U - TS$ hiernach gleich

$$F = \pm \frac{4\sqrt{2}\,\pi g\, V k \mu^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int\limits_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln\left(1 \mp \mathrm{e}^{-\alpha - \frac{\varepsilon}{kT}}\right) \mathrm{d}\varepsilon - \alpha\, N k T. \tag{11}$$

Das bestimmte Integral in (13) läßt sich durch partielle Integration

$$\int_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\,\ln\left(1 \mp e^{-\alpha-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) d\varepsilon = \left[\varepsilon^{\frac{3}{2}} \ln\left(1 \mp e^{-\alpha-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)\right]_0^\infty \mp$$

$$\mp \frac{2}{3kT} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}\, e^{-\alpha-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 \mp e^{-\alpha-\frac{\varepsilon}{kT}}} d\varepsilon \tag{12}$$

umformen. Mit Hilfe der Transformation

$$t = \frac{\varepsilon}{kT} \tag{13}$$

ergibt sich

$$\boxed{F = -\frac{8\sqrt{2}\,\pi g V \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{3h^3} \int_0^\infty \frac{t^{\frac{3}{2}}\,dt}{e^{\alpha+t} \mp 1} - \alpha N k T} \;. \tag{14}$$

Die Auswertung des in (14) stehenden Integrals erfolgt für $\alpha < 0$ am zweckmäßigsten nach (4.1.2./18), für $\alpha > 0$ gemäß (4.1.3./6).
Der **Lagrangesche Multiplikator** $\alpha$ ist durch den Satz über die Erhaltung der Teilchenzahl festgelegt. Unter Verwendung der Substitution

$$t = \frac{p^2}{2\mu kT} \tag{15}$$

erhält man zu seiner Bestimmung aus (1) die Beziehung

$$\boxed{N = \frac{4\sqrt{2}\,\pi g V}{h^3} (\mu kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{t}\,dt}{e^{\alpha+t} \mp 1}} \;. \tag{16}$$

Für die **Innere Energie** ergibt sich aus (1) in Verbindung mit (6), wenn man über sämtliche Energiezustände integriert und die Substitution (15) benutzt,

$$\boxed{U = \int_0^\infty \varepsilon\, dN = \frac{4\sqrt{2}\,\pi g V \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{t^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha+t} \mp 1} dt} \;. \tag{17}$$

Der **Druck** folgt im nichtrelativistischen Falle am einfachsten auf Grund der aus (2.5.3./11) bzw. (2.5.1./7) hervorgehenden thermodynamischen Beziehung

$$P = P_{\text{klass}} = \frac{2U}{3V}. \tag{18a}$$

Im relativistischen Fall bei extrem hohen Temperaturen gilt dagegen

$$P = P_{\text{rel}} = \frac{1}{3}\frac{U}{V}. \tag{18b}$$

(vgl. Probleme 4.3.1 und 4.3.5.). Aus (17) und (18a) erhält man

$$P = \frac{8\sqrt{2}\,\pi g\,\mu^{\frac{3}{2}}\,(kT)^{\frac{5}{2}}}{3h^3}\int\limits_0^\infty \frac{t^{\frac{3}{2}}}{\mathrm{e}^{\alpha+t}\mp 1}\,\mathrm{d}t \text{ (nichtrelativistischer Fall).} \tag{18}$$

Damit lassen sich auch die übrigen Zustandsgrößen $H$, $G$ usw. für das Quantensystem berechnen. Insbesondere ergibt sich aus (14), wenn man für das auftretende Integral gemäß (18) den Druck $P$ einsetzt und nach $-\alpha kT$ auflöst,

$$-\alpha kT = \frac{F + PV}{N} = \frac{G}{N} = \mu_c. \tag{19}$$

Der **Lagrangesche Multiplikator** $\alpha$ ist also mit dem **Chemischen Potential** $\mu_c$ durch die Beziehung

$$\boxed{\alpha = -\frac{\mu_c}{kT}} \tag{20}$$

verknüpft.
Zur Ableitung der thermodynamischen Zustandsgrößen eines Quantensystems verwendet man vielfach die große kanonische Zustandssumme

$$\boxed{\boldsymbol{Z} = \prod_i \sum_j \mathrm{e}^{\frac{\mu_c - \varepsilon_i}{kT} j Z_i}}. \tag{21}$$

Darin gibt $Z_i$ die Zahl der Zellen mit der Energie $\varepsilon_i$ an; $j$ bezeichnet die Belegung einer Zelle. Summiert man für die Bose-Einstein-Statistik über alle Werte $j = 0, 1, \ldots, \infty$, für die Fermi-Dirac-Statistik über $j = 0,\ 1$, so folgt, wenn man logarithmiert,

$$\ln \boldsymbol{Z} = \sum_i Z_i \ln\left(1 \mp \mathrm{e}^{\frac{\mu_c - \varepsilon_i}{kT}}\right)^{\mp 1}. \tag{22}$$

Vergleich mit (7) bzw. (10) unter Berücksichtigung von (20) liefert

$$\boxed{kT \ln \boldsymbol{Z} = -U + TS + N\mu_c = -F + G = PV}. \tag{23}$$

Die Freie Energie ist hiernach durch

$$F = -kT \ln \boldsymbol{Z} + N\mu_c \tag{24}$$

bestimmt, woraus man den Zusammenhang mit den übrigen Zustandsgrößen erhält.

## P Probleme

### 4.3.1. Innere Energie, Druck und spezifische Wärmekapazität eines Elektronengases

Berechnen Sie die Innere Energie und den Druck eines Elektronengases am absoluten Nullpunkt und für $T = 300\,\mathrm{K}$. Das Elektronengas befinde sich in einem Kupferstab der Länge $l = 1\,\mathrm{m}$ und des Querschnittes $A = 1\,\mathrm{cm}^2$. Welchen Beitrag leisten die Elektronen zur spezifischen Wärmekapazität?

#### Lösung

Nach (4.3./16) sowie (4.1.2./22) ist der LAGRANGEsche Multiplikator $\alpha$ für ein Elektronengas durch die Beziehung

$$N = \frac{\varrho V}{\mu_A} = \frac{4\sqrt{2}\,\pi g V}{h^3} (\mu k T)^{\frac{3}{2}} \int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{t}\,\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^{\alpha+t} + 1} \tag{1}$$

bestimmt. Darin bedeuten $\mu_A$ die Atommasse, $\mu$ die Elektronenmasse, $\varrho$ die Massendichte. Zur Berechnung des bestimmten Integrals wenden wir Gl. (4.1.2./18) an. Die hierin auftretende Exponentialreihe kann für hinreichend große Werte $\delta = -\alpha$ vernachlässigt werden. Man erhält

$$N = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} g V \left(\frac{2\pi\mu k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (-\alpha)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} + \cdots\right). \tag{2}$$

In erster Näherung ergibt sich aus (2)

$$-\alpha_{(1)} = \left(\frac{3N}{4\pi g V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2\mu k T}. \tag{3}$$

Setzt man in zweiter Näherung

$$-\alpha_{(2)} = -\alpha_{(1)} + \Delta \tag{4}$$

in (3) ein und berücksichtigt $-\alpha \gg 1$ für hinreichend niedrige Werte der Temperatur $T$, so folgt

$$-\alpha = -\alpha_{(2)} = \left(\frac{3N}{4\pi g V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2\mu k T}\left[1 - \frac{(\pi \mu k T)^2}{3h^4}\left(\frac{4\pi g V}{N}\right)^{\frac{4}{3}}\right]. \tag{5}$$

Nach (4.3./14) ist die Freie Energie $F$ der Elektronen durch

$$F = -\frac{8\sqrt{2}\,\pi g V \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{3h^3} \int\limits_0^\infty \frac{t^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha+t}+1}\,\mathrm{d}t - \alpha N k T \tag{6}$$

definiert. Das bestimmte Integral mittels (4.1.2./18) in eine Reihe entwickelt und für $\alpha$ den Ausdruck (5) eingesetzt, liefert in zweiter Näherung

$$F = \frac{3h^2}{10}\left(\frac{3N}{4\pi g V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{N}{\mu}\left[1 - \frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi g V}{3N}\right)^{\frac{4}{3}} \frac{\mu^2 k^2 T^2}{h^4}\right]. \tag{7}$$

Hieraus erhält man für den Druck

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{h^2}{5}\left(\frac{3N}{4\pi g V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{N}{V\mu}\left[1 + \frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi g V}{3N}\right)^{\frac{4}{3}} \frac{\mu^2 k^2 T^2}{h^4}\right]. \tag{8}$$

Die Innere Energie des Elektronengases ist nach (4.3./17) durch

$$U = \frac{4\sqrt{2}\,\pi g V \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3} \int\limits_0^\infty \frac{t^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha+t}+1}\,\mathrm{d}t \tag{9}$$

bestimmt. Reihenentwicklung zur Auswertung des bestimmten Integrals liefert in Verbindung mit (5)

$$U = \frac{3h^3}{10}\left(\frac{3N}{4\pi g V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{N}{\mu}\left[1 + \frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi g V}{3N}\right)^{\frac{4}{3}} \frac{\mu^2 k^2 T^2}{h^4}\right]. \tag{10}$$

Man findet somit für Elektronen in **nichtrelativistischer** Näherung die Beziehung

$$\boxed{P = \frac{2U}{3V}} \tag{4.3./18a}$$

bestätigt. Aus (10) erhält man für $T = 0$ als **Nullpunktenergie**, bezogen auf 1 kg Trägersubstanz,

$$U_0 = \frac{3h^2}{10}\left(\frac{3N}{4\pi g V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{N}{\mu}. \tag{11}$$

Für die spezifische Wärmekapazität ergibt sich, bezogen auf 1 kg Trägersubstanz,

$$c_v = \frac{1}{V\varrho}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2 k^2 \mu}{h^2}\,\frac{N}{3V}\left(\frac{4\pi g V}{3N}\right)^{\frac{2}{3}} T. \tag{12}$$

Sie wird in Übereinstimmung mit dem NERNSTschen Wärmesatz gleich Null für $T = 0$ (vgl. 4.5.). Zahlen eingesetzt, folgt unter Berücksichtigung der Werte in 4.2. für die Nullpunktenergie

$$U_0 = \frac{3\cdot(6{,}63\cdot 10^{-34})^2}{10}\left(\frac{3\cdot 8{,}4\cdot 10^{24}}{4\cdot 3{,}14\cdot 2\cdot 10^{-4}}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{3\cdot 8{,}4\cdot 10^{24}}{9{,}11\cdot 10^{-31}}\,\mathrm{J} = 1{,}69\cdot 10^7\,\mathrm{J}. \tag{11a}$$

Für das temperaturabhängige Glied in (10) ergibt sich

$$\frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi g V}{3N}\right)^{\frac{4}{3}}\frac{\mu^2 k^2 T^2}{h^4} = \frac{5\cdot(3{,}14)^2}{3}\left(\frac{4\cdot 3{,}14\cdot 2\cdot 10^{-4}}{3\cdot 8{,}4\cdot 10^{24}}\right)^{\frac{4}{3}}\left[\frac{9{,}11\cdot 10^{-31}\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300}{(6{,}63\cdot 10^{-34})^2}\right]^2 =$$

$$= 5{,}6\cdot 10^{-5}.$$

Die Innere Energie der Elektronen ändert sich bei Erwärmung des Metallstabes vom absoluten Nullpunkt auf 300 K um

$$\Delta U = U - U_0 = 5{,}6\cdot 10^{-5}\cdot 1{,}69\cdot 10^7\,\mathrm{J} = 950\,\mathrm{J}.$$

Der **Nullpunktdruck** der Elektronen beträgt nach (4.3./18) und (11a)

$$P_0 = \frac{2}{3}\,\frac{U_0}{V} = \frac{2\cdot 1{,}69\cdot 10^7}{3\cdot 10^{-4}\cdot 9{,}81\cdot 10^4}\,\mathrm{at} = 1{,}15\cdot 10^6\,\mathrm{at}.$$

Der Druck steigt bei Erwärmung auf 300 K um

$$P - P_0 = 1{,}15\cdot 10^6\cdot 5{,}6\cdot 10^{-5}\,\mathrm{at} = 64\,\mathrm{at}.$$

Wegen $U_0 > 0,\ P_0 > 0,\ T = 0$ folgt für das Chemische Potential am absoluten Nullpunkt

$$\mu_{c0} = \frac{U_0 + P_0 V}{N}, \tag{13}$$

also ebenfalls ein von Null verschiedener Wert.
Für den Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärmekapazität bei $T = 300$ K erhält man aus (12)

$$c_v = \frac{3{,}14^2\cdot(1{,}38\cdot 10^{-23})^2\cdot 9{,}11\cdot 10^{-31}}{(6{,}63\cdot 10^{-34})^2}\,\times$$

$$\times\,\frac{8{,}4\cdot 10^{24}}{8{,}9\cdot 10^3\cdot 10^{-4}}\left(\frac{4\cdot 3{,}14\cdot 2\cdot 10^{-4}}{3\cdot 8{,}4\cdot 10^{24}}\right)^{\frac{2}{3}} 300\,\mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}} =$$

$$= 5{,}7 10^{-4}\,\mathrm{kcal\,kg^{-1}\,K^{-1}}.$$

Die spezifische Wärmekapazität des Kupfers hat den Wert 0,093 kcal $kg^{-1}$ $K^{-1}$. Auf den Elektronenanteil entfallen davon nur

$$\frac{c_v}{c_{Cu}} = \frac{5{,}7 \cdot 10^{-4}}{93 \cdot 10^{-3}} = 0{,}61\%.$$

### 4.3.2. Maximale Geschwindigkeit der Elektronen am absoluten Nullpunkt

Berechnen Sie die maximale Geschwindigkeit der Elektronen am absoluten Nullpunkt in einem Kupferkristall. Wie groß ist die DE-BROGLIEsche Wellenlänge dieser Elektronen?

#### Lösung

Am absoluten Nullpunkt befindet sich das Elektronengas im Zustand **vollständiger Entartung:** Sämtliche Quantenzustände von $p = 0$ bis $p = p_{max}$ sind mit je einem Elektron besetzt. Zellen mit größeren Impulsen bleiben leer. Das ist eine Folge des NERNSTschen Theorems (vgl. 4.5.). Integration über sämtliche Quantenzustände der vollbesetzten Kugelschalen des Phasenraumes ergibt daher die Gesamtzahl der Elektronen:

$$N = g V \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{p_{max}} p^2 \, dp = \frac{4\pi g V p_{max}^3}{3h^3}. \tag{1}$$

Hieraus erhält man für die maximale Geschwindigkeit

$$v_{max} = \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi g V}} \frac{h}{\mu}. \tag{2}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt ($N$ aus 4.1.2. eingesetzt)

$$v_{max} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 8{,}4 \cdot 10^{24}}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 2 \cdot 10^{-4}}} \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}}{9{,}11 \cdot 10^{-31}} \text{ m s}^{-1} = 1\,570 \text{ km s}^{-1}.$$

Die Wellenlänge der DE-BROGLIEschen Welle ist durch die DE-BROGLIEsche Gleichung

$$\vec{p} = \frac{h}{2\pi} \vec{k} \tag{3}$$

bestimmt. $\vec{k}$ gibt den Wellenzahlvektor an. Der Betrag hiervon $k = 2\pi/\lambda$ bezeichnet die Wellenzahl. Für die **de-Brogliesche Wellenlänge** erhält man damit

$$\lambda = \frac{h}{\mu v}. \tag{4}$$

(2) in (4) eingesetzt, folgt für die DE-BROGLIEsche Wellenlänge der schnellsten Elektronen

$$\lambda_{min} = \lambda_{v_{max}} = \sqrt[3]{\frac{4\pi g V}{3N}}. \tag{5}$$

De-Broglie sche Wellenlänge und mittlerer Abstand der Elektronen liegen hiernach in der gleichen Größenordnung, woraus die Notwendigkeit der Quantenstatistik hervorgeht. Zahlen eingesetzt, ergibt

$$\lambda_{\min} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 3{,}14 \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 8{,}4 \cdot 10^{24}}}\ \mathrm{m} = 4{,}64 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}.$$

Das entspricht der Wellenlänge von Röntgenstrahlen bzw. dem Abstand der Bausteine im Kristallgitter.

## 4.3.3.* Glühelektrischer Effekt (Richardson-Effekt)

Eine Nickelelektrode wird auf $T = 1\,600$ K erhitzt. Wie groß ist der Strom emittierter Elektronen, bezogen auf die Oberfläche $\Delta A = 10^{-4}\ \mathrm{m}^2 = 1\ \mathrm{cm}^2$?

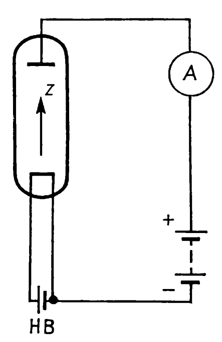



Bild 52. Glühelektrischer Effekt. HB Heizbatterie der Glühkatode.

**Lösung**

Wir wählen die Flächennormale der Metalloberfläche als $z$-Achse (vgl. Bild 52). Nach dem statistischen Modell des Druckes in Abschnitt 2.5. stoßen in einer Sekunde von den Teilchen mit der Geschwindigkeitskomponente $v_z$ alle diejenigen auf 1 m² Begrenzungsfläche, die in einem Kasten mit dem Volumen $|v_z| \cdot 1\ \mathrm{m}^3$ enthalten sind ($v_z$ in $\mathrm{m\,s^{-1}}$). Durch Integrieren über sämtliche Impulsrichtungen erhalten wir für die Dichte des emittierten Elektronenstromes nach Multiplikation mit der Elementarladung

$$j = e \int v_z\, \mathrm{d}N = \frac{e}{\mu} \int p_z\, \mathrm{d}N, \tag{1}$$

wobei $\mathrm{d}N$ auf die Teilchen im Volumen $V = 1\ \mathrm{m}^3$ zu beziehen ist.
Für die vorzunehmenden Betrachtungen ist es zweckmäßig, den Impulsraum durch Einführung von Zylinderkoordinaten in Volumenelemente

$$\mathrm{d}p_r\, \mathrm{d}p_\varphi\, \mathrm{d}p_z = \mathrm{d}p_r\, p_r\, \mathrm{d}\varphi\, \mathrm{d}p_z \tag{2}$$

zu unterteilen. Wir rechnen mit $V = 1\ \mathrm{m}^3$ und erhalten damit für die Zahl der Zellen im Phasenraum $\Delta\Phi_i$

$$z_i = \frac{g}{h^3}\,\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{g p_r}{h^3}\,\Delta p_z \Delta p_r \Delta\varphi. \tag{3}$$

Die Elektronenenergie $\varepsilon$ wird gleich

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu} = \frac{p_r^2 + p_z^2}{2\mu}. \tag{4}$$

Mit diesen Beziehungen erhalten wir nach (4.1.2./10) für die Belegungszahl $\mathrm{d}N$, wenn wir zu stetiger Verteilung übergehen,

$$\mathrm{d}N = \frac{g}{h^3}\,\frac{p_r p_z\,\mathrm{d}p_r\,\mathrm{d}p_z\,\mathrm{d}\varphi}{\exp\left(\alpha + \frac{p_r^2 + p_z^2}{2\mu kT} + 1\right)}. \tag{5}$$

Man kann voraussetzen, daß nur Elektronen mit einer Impulskomponente

$$p_z \geqq p_0 \tag{6}$$

in der Lage sind, das Metall zu verlassen. Als Stromdichte ergibt sich daher

$$j = \frac{eg}{\mu h^3}\int_0^\infty\int_{p_0}^\infty\int_0^{2\pi}\frac{\mathrm{d}\varphi\, p_r p_z\,\mathrm{d}p_z\,\mathrm{d}p_r}{\exp\left(\alpha + \frac{p_r^2 + p_z^2}{2\mu kT}\right) + 1}. \tag{7}$$

Das innere Integral nach $\mathrm{d}\varphi$ hat den Wert $2\pi$. Zur Integration nach $\mathrm{d}p_z$ setzen wir

$$\exp\left(\frac{p_z^2}{2\mu kT}\right) = y,\quad \exp\left(\frac{p_0^2}{2\mu kT}\right) = y_0,\quad \exp\left(\alpha + \frac{p_r^2}{2\mu kT}\right) = c, \tag{8}$$

womit folgt

$$\int_{p_0}^\infty \frac{p_z\,\mathrm{d}p_z}{c\exp\left(\frac{p_z^2}{2\mu kT}\right) + 1} = \mu kT\int_{y_0}^\infty \frac{\mathrm{d}y}{y(cy+1)} = \mu kT\ln\left(\frac{1}{cy_0} + 1\right) =$$

$$= \mu kT \ln\left[\exp\left(-\alpha - \frac{p_0^2 + p_r^2}{2\mu kT}\right) + 1\right]. \tag{9}$$

Partielle Integration liefert für das verbleibende Integral

$$j = \frac{\pi g e}{h^3\mu}\int_0^\infty \frac{p_r^3\,\mathrm{d}p_r}{\exp\left(\alpha + \frac{p_0^2 + p_r^2}{2\mu kT}\right) + 1}. \tag{10}$$

Man definiert für den Vorgang der Elektronenemission die zu überwindende Energieschwelle

$$-E_{\text{pot}} = \frac{p_0^2}{2\mu} = \frac{\mu}{2} . v_0^2 = W_a \tag{11}$$

als **äußere Austrittsarbeit.** Das Chemische Potential

$$\mu_c = -\alpha kT = W_i \tag{12}$$

wird als **innere Austrittsarbeit** bezeichnet.
Von maßgeblicher Bedeutung für sämtliche elektronenauslösenden Prozesse ist die **effektive Austrittsarbeit** $W_a - W_i$. Sie hängt geringfügig sowohl von der geometrischen Form der Oberfläche als auch vom physikalischen Vorgang der Elektronenauslösung ab (vgl. Tafel **19** und Tabelle 29). Zur Bestimmung der effektiven Austrittsarbeit $W_a - W_i$ kann einer der in Tabelle 29 angegebenen Effekte benutzt werden (vgl. das folgende Problem 4.3.4.). Die Messung der äußeren Austrittsarbeit $W_a = -E_{\text{pot}}$ allein kann z. B. nach dem Grundversuch von DAVISSON und GERMER aus der Beugung von Elektronenstrahlen beim Durchgang durch ein Kristallgitter erfolgen.[1])

Tabelle 29. Effektive Austrittsarbeit für verschiedene Metalle bei glatter Oberfläche in eV

| | Ba | Pt | Th | W |
|---|---|---|---|---|
| Glühelektrischer Effekt | 2,1 | 5,3 | 3,35 | 4,5 |
| Photoeffekt | 2,5 | 6,4 | 3,5 | 4,6 |
| Kalte Emission | 2,4 | 5,4 | 3,35 | 4,4 |

Wir transformieren

$$\frac{p_r^2}{2\mu kT} = t \tag{13}$$

und erhalten mit den Ausdrücken (11) und (12) aus (10)

$$j = \frac{2\pi g e \mu k^2 T^2}{h^3} \int_0^\infty \frac{t \, dt}{\exp\left(t + \frac{W_a - W_i}{kT}\right) + 1} . \tag{14}$$

Die äußere Austrittsarbeit $W_a$ ist größer als die innere. Wir greifen daher auf (4.1.3./6) zurück. Unter der Voraussetzung

$$e^{\frac{W_a - W_i}{kT}} \gg 1 \tag{15}$$

[1]) Vgl. [12], Abschnitt 6.1.

kann die Reihenentwicklung auf das Hauptglied beschränkt bleiben. Damit folgt aus (14) in erster Näherung die von O. W. RICHARDSON abgeleitete Formel für die Glühemission von Elektronen

$$\boxed{j = \frac{2\pi e g}{h^3} \mu k^2 T^2 \, e^{-\frac{W_a - W_i}{kT}}}. \tag{16}$$

Nach (4.3.1./3) und (4.3.1./12) hängt die innere Austrittsarbeit mit der Nullpunktenergie $U_0$ und dem Nullpunktdruck $P_0$ gemäß

$$W_i = -\alpha k T = \left(\frac{3N}{4\pi g V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2\mu} = \frac{5}{3}\frac{U_0}{N} = \frac{5}{2}\frac{P_0 V}{N} \tag{17}$$

zusammen ($V = 1\ \text{m}^3$, $N$ auf $1\ \text{m}^3$ bezogen, $N/V = \varrho/\mu_A$).
Die numerische Bestimmung von $W_i$ liefert

$$W_i = \frac{(3 \cdot 8{,}8 \cdot 10^3 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26})^{\frac{2}{3}} (6{,}63 \cdot 10^{-34})^2}{(4 \cdot 3{,}14 \cdot 2 \cdot 58{,}7)^{\frac{2}{3}} \cdot 2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}\ \text{eV} = 7{,}3\ \text{eV}.$$

Genauere Untersuchungen ergeben $W_i = 11{,}7$ eV, $W_a = 16{,}0$ eV. Für die effektive Austrittsarbeit $W_a - W_i$ des Nickels beim Glüheffekt folgt $W_a - W_i = 4{,}3$ eV. Aus (16) erhält man damit, bezogen auf $\Delta A = 1\ \text{cm}^2 = 10^{-4}\ \text{m}^2$, die Stromdichte

$$j = \frac{2 \cdot 3{,}14 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 2}{(6{,}63 \cdot 10^{-34})^3} 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23})^2 \cdot 1600^2 \times$$

$$\times\ 10^{-4} \exp\left[-\frac{(16 - 11{,}7)\, 1{,}6 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1600}\right] \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} = 9 \cdot 10^{-6}\ \text{A cm}^{-2}.$$

Für die experimentelle Überprüfung des Gesetzes ist eine logarithmische Darstellung der Stromdichte zweckmäßig. Man erhält damit aus (16)

$$\ln \frac{j}{T^2} = C_1 - \frac{C_2}{T}, \tag{18}$$

d. h., $\ln j/T^2$ als Funktion von $1/T$ aufgetragen, ergibt eine Gerade.

### 4.3.4.* Messung der Austrittsarbeit durch den Photoeffekt nach Fowler

Zur Messung des Austrittspotentials von Wolfram, das mit einer dünnen Schicht Bariumoxid bedeckt ist, wird nach FOWLER der infolge Lichteinwirkung ausgelöste Elektronenstrom bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen bestimmt. Für die Intensität des einfallenden Lichtes wird dabei stets der gleiche Wert verwandt. Der Strom ausgelöster Elektronen bei der Frequenz $\nu = \nu_0 = 4{,}663 \cdot 10^{14}$ Hz und bei der Temperatur $T = T_0 = 300$ K wird als Einheit der Messungen benutzt. Tabelle 30 zeigt die Meßwerte. Welcher Wert ergibt sich daraus für das Austrittspotential?

Tabelle 30. Elektronenstrom durch Photoeffekt für verschiedene Frequenzen bei BaO-bedecktem W für $T = 300$ K

| $\nu$ | $j/j_0$ |
|---|---|
| $10^{14}$ Hz | |
| 4,423 | 0,030 |
| 4,477 | 0,070 |
| 4,543 | 0,194 |
| 4,603 | 0,460 |
| 4,663 | 1,000 |
| 4,723 | 1,96 |
| 4,783 | 3,42 |
| 4,888 | 7,35 |
| 5,003 | 12,9 |
| 5,128 | 22,1 |

**Lösung**

Wir können uns auf das vorangegangene Problem 4.3.2. beziehen und die Elektronen im Metall als ideales FERMI-Gas behandeln. Die geometrischen Verhältnisse entsprechen denen in Bild 52. Nach dem Ansatz von EINSTEIN sind nur diejenigen Elektronen in der Lage, infolge der auftreffenden Photonenstrahlung das Metall zu verlassen, für die

$$\boxed{h\nu + \frac{p_z^2}{2\mu} \geqq W_a} \quad \text{bzw.} \quad p_z \geqq p_0 = \sqrt{2\mu(W_a - h\nu)} \tag{1}$$

gilt. Diese Beziehung tritt an die Stelle von (4.3.3./6) im vorangegangenen Beispiel. Die Größe (4.2.4./11) ist somit bei der Photoemission durch den Ausdruck (1) zu ersetzen:

$$\frac{p_0^2}{2\mu} = W_a \rightarrow \frac{2\mu\,(W_a - h\nu)}{2\mu} = W_a - h\nu. \tag{2}$$

Als Dichte $j$ des durch Strahlung der Frequenz $\nu$ ausgelösten Elektronenstroms folgt damit nach (4.3.3./14)

$$j = A\,\frac{2\pi g e \mu k^2 T^2}{h^3} \int\limits_0^\infty \frac{t\,\mathrm{d}t}{\exp\left(t + \dfrac{W_a - W_i - h\nu}{kT}\right) + 1}. \tag{3}$$

Dabei ist $A$ eine Konstante, die von der Intensität der einfallenden Strahlung und von der Wahrscheinlichkeit für die Auslösung eines von einem Photon getroffenen Elektrons abhängt. Im folgenden setzen wir

$$A_0 = \frac{2\pi g e \mu k^2}{h^3}\,A, \quad h\nu_G = W_a - W_i, \quad \delta = \frac{h(\nu - \nu_G)}{kT}. \tag{4}$$

$\nu_G$ wird als Grenzfrequenz definiert. Im Gegensatz zum vorangegangenen Problem können wir uns bei der Auswertung des Integrals (3) nicht nur auf das Hauptglied beschränken.

Zweckmäßigerweise ist für $\nu \leqq \nu_G$ bzw. $\delta \leqq 0$ das Lösungsverfahren (4.1.3./8), für $\nu \geqq \nu_G$ bzw. $\delta \geqq 0$ das Lösungsverfahren (4.1.2./10) anzuwenden. Zusammengefaßt erhalten wir

$$\boxed{j = A_0 T^2 \Phi(\delta)} \tag{5}$$

mit

$$\Phi(\delta) = \begin{cases} e^{\delta} - \dfrac{e^{2\delta}}{4} + \dfrac{e^{3\delta}}{9} \mp \cdots & \text{für} \quad \delta \leqq 0 \\ \dfrac{\pi^2}{6} + \dfrac{\delta^2}{2} - \left(e^{-\delta} - \dfrac{e^{-2\delta}}{4} + \dfrac{e^{-3\delta}}{9} \mp \cdots\right) & \text{für} \quad \delta \geqq 0. \end{cases} \tag{6}$$

Wir bestimmen Austrittsarbeit und Grenzfrequenz, indem zunächst die Funktion

$$y = \log \Phi(\delta) \tag{7}$$

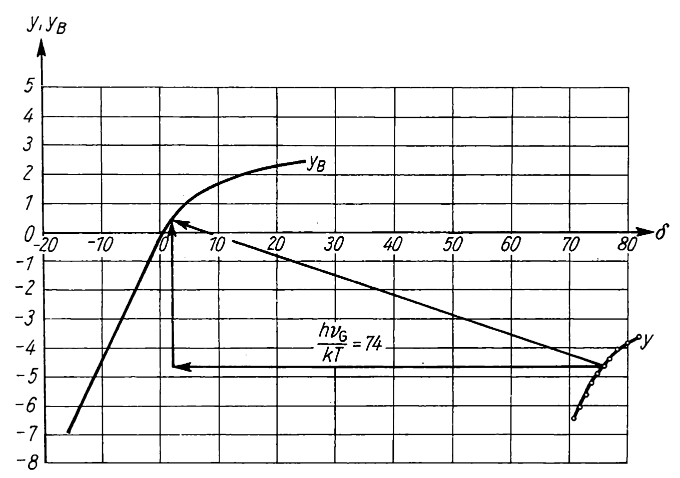



Bild 53. Messung der effektiven Austrittsarbeit $W_a - W_i = h\nu_G$. (Nach [9], XV, S. 373, Fig. 2.)

grafisch dargestellt wird (vgl. Bild 53). Aus den Meßwerten

$$\frac{j}{j_0} = \frac{j\left(\dfrac{h\nu}{kT}\right)}{j\left(\dfrac{h\nu_0}{kT_0}\right)} \tag{8}$$

nach Tabelle 30 bilden wir

$$y = \log \frac{j}{j_0 T^2} \tag{9}$$

und tragen die sich ergebenden Werte als Funktion der unabhängigen Variablen

$$x = \frac{h\nu}{kT} \tag{10}$$

ebenfalls grafisch auf (s. Bild 53). Die entstandene Kurve läßt sich nach (5), (9) und (10) in

$$y = \log \frac{A_0}{j_0} + \log \Phi(x) \tag{11}$$

zerlegen. Hieraus erkennt man, daß die Meßkurve $y = y(x)$ durch eine Parallelverschiebung

$$x \to x - \frac{h\nu_0}{kT} = \delta, \quad y \to y - \log \frac{A_0}{j_0} = y_B$$

in die theoretische Kurve (7) überführt werden kann. Mit den vorliegenden Zahlen erhält man aus Bild 53 für die entgegengesetzt der Abszisse gerichtete Komponente der Parallelverschiebung

$$\frac{h\nu_G}{kT} = 74.$$

Daraus ergibt sich für die gesuchte Austrittsarbeit

$$h\nu_G = W_a - W_i = 74\,kT = 74 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300\ \text{J} =$$

$$= \frac{74 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1{,}6 \cdot 10^{-19}}\ \text{eV} = 1{,}91\ \text{eV}$$

und für die Grenzfrequenz

$$\nu_G = \frac{74\,kT}{h} = \frac{74 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{6{,}63 \cdot 10^{-34}}\ \text{Hz} = 4{,}63 \cdot 10^{14}\ \text{Hz}.$$

### 4.3.5. Relativistischer Grenzfall des entarteten Elektronengases

In einem hochkonzentrierten Fixstern betrage die Elektronendichte $N/V = 10^{42}\ \text{m}^{-3}$, die Temperatur $T = 10^{11}$ K. Berechnen Sie den Anteil der Elektronen an der spezifischen Wärmekapazität. Wie groß ist der Elektronendruck?

#### Lösung

Wir setzen voraus, daß die kinetische Energie der Elektronen groß ist gegen die Ruhenergie und schreiben für die Elektronenenergie

$$\varepsilon = cp. \tag{1}$$

Aus (4.3./1) folgt damit

$$N = \frac{4\pi g V}{c^3 h^3} \int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^2\, d\varepsilon}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}} + 1}, \tag{2}$$

aus (4.3./17)

$$U = \int_0^\infty \varepsilon \, \mathrm{d}N = \frac{4\pi g V}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 \, \mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}} + 1}. \tag{3}$$

Für den Druck ergibt sich aus (4.3./22) und (4.3./23)

$$P V = \frac{4\pi g k T}{V h^3 c^3} \int_0^\infty \ln \left(1 + \mathrm{e}^{-\alpha - \frac{\varepsilon}{kT}}\right) \varepsilon^2 \, \mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi g}{3 c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 \, \mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}} + 1}. \tag{4}$$

Wie aus dem Vergleich mit (3) folgt, gilt im extrem relativistischen Fall $p^2 \gg \mu_0{}^2 c^2$ die Beziehung

$$P = \frac{U}{3V}. \tag{5}$$

Durch die Transformation $\varepsilon = kTt$ erhält man aus (2) und (3)

$$N = \frac{4\pi g \, V k^3 T^3}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{t^2 \, \mathrm{d}t}{\mathrm{e}^{\alpha + t} + 1} \quad (6), \qquad U = \frac{4\pi g \, V k^4 T^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{t^3 \, \mathrm{d}t}{\mathrm{e}^{\alpha + t} + 1}. \tag{7}$$

Anwendung der Formel (4.1.3./18) liefert

$$N = \frac{4\pi g \, V k^3 T^3}{c^3 h^3} \left[\frac{(-\alpha)^3}{3} + \frac{\pi^2}{3} (-\alpha) + \cdots\right], \tag{8}$$

$$U = \frac{4\pi g \, V k^4 T^4}{c^3 h^3} \left[\frac{(-\alpha^3)^4}{4} + \frac{\pi^2}{2} (-\alpha)^2 + \cdots\right]. \tag{9}$$

Aus dem Hauptglied der Reihe (8) ergibt sich in erster Näherung

$$-\alpha = \frac{ch}{kT} \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi g V}}, \tag{10}$$

in Zahlen

$$-\alpha = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 6{,}63}{1{,}38 \cdot 10^{-23}} \, \frac{10^{-34}}{10^{11}} \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{42}}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 2}} = 7{,}1.$$

Damit erhalten wir für die Innere Energie aus (9)

$$U = \frac{4 \cdot 3{,}14 \cdot 2 \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{11})^4}{(3 \cdot 10^8 \cdot 6{,}63 \cdot 10^{-34})^3} \left(\frac{7{,}1^4}{4} + \frac{\pi^2}{2} \, 7{,}1^2 + \cdots\right) \mathrm{J} = 1{,}0 \cdot 10^{31} \, \mathrm{J}.$$

Die Ruhenergie wird gleich

$$U_0 = N\mu_0 c^2 = 10^{42} \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31} (3 \cdot 10^8)^2 \,\mathrm{J} = 8{,}2 \cdot 10^{28} \,\mathrm{J},$$

kann also in erster Näherung als klein gegen die Innere Energie angesehen werden.
Der Elektronendruck beträgt nach (5)

$$P = \frac{1{,}0 \cdot 10^{31}}{3} \,\mathrm{N\,m^{-2}} = 3{,}5 \cdot 10^{25} \,\mathrm{at}.$$

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität ist das zweite Glied in (9) heranzuziehen. Man erhält

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{4\pi^3 g k^2}{ch} \left(\frac{3N}{4\pi g V}\right)^2. \qquad (11)$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt, bezogen auf 1 m³,

$$c_v = 1{,}4 \cdot 10^{16} \,\mathrm{kcal\,m^{-3}\,K^{-1}}.$$

### 4.3.6.* Bose-Einstein-Kondensation ($\lambda$-Punkt des Heliums)

Flüssiges Helium zeigt in der Nähe des absoluten Nullpunktes eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften. Die spezifische Wärmekapazität steigt von 0,14 cal g$^{-1}$ K$^{-1}$ bei 1,32 K bis zu einem Maximum von über 3 cal g$^{-1}$ K$^{-1}$ bei 2,19 K und fällt wieder innerhalb eines schmalen Temperaturintervalles von 0,002 K auf etwa 0,5 cal g$^{-1}$ K$^{-1}$ ab (vgl. die **$\lambda$-Kurve** der spezifischen Wärmekapazität in Bild 54). Gleichfalls nimmt die Flüssigkeitsdichte bis zum $\lambda$-Punkt $T = 2{,}19$ K zu und fällt danach steil ab (Bild 55). Nach Unterschreiten des $\lambda$-Punktes steigen elektrische und Wärmeleitfähigkeit um einen Faktor bis zu 10⁶. Aus einem schlechten wird sprunghaft einer der

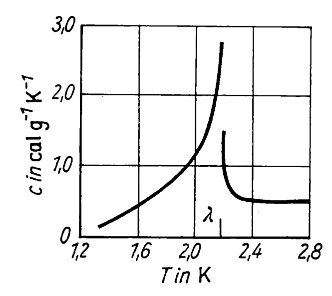



Bild 54. Spezifische Wärmekapazität des Heliums nahe dem absoluten Nullpunkt.
(Nach [9], XV, S. 373, Fig. 2.)

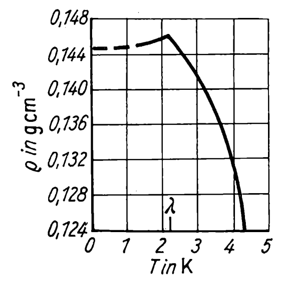



Bild 55. Flüssigkeitsdichte des Heliums nahe dem absoluten Nullpunkt.
(Nach [9], XV, S. 374, Fig. 4.)

besten Leiter. Die Flüssigkeit zeigt für $T < 2{,}19$ K die Eigenschaft der **Superfluidität**, d. h., sie besitzt nahezu keine Zähigkeit: Das Ausströmen aus engen Kapillaren erfolgt rascher als bei Gasen. Bei laminarer Strömung treten gleichzeitig zwei Arten des Fließens auf: 1. eine superfluide Strömung unabhängig vom Druck und praktisch ohne Zähigkeit, 2. eine Strömung, die normal vom Druckgefälle und von den geometrischen Abmessungen abhängt.

Um eine erste qualitative Deutung dieser Phasenumwandlung zweiter Art zu geben, gingen LONDON und TISZA von Modell eines **idealen Bose-Einstein-Gases** aus.

Untersuchen Sie für ein ideales Gas aus BOSE-EINSTEIN-Teilchen die Verteilung auf Impulse $p > 0$ und auf Impulse $p = 0$. Bei welcher Temperatur $T_{\mathrm{BE}}$ setzt die Degeneration der Teilchen auf Impulse $p = 0$ ein (BOSE-EINSTEIN-Kondensation)? Wie groß ist der Anteil degenerierter Teilchen in Abhängigkeit von der Temperatur? Welche Dichte ergibt sich für das BOSE-EINSTEIN-Gas, wenn man die $\lambda$-Temperatur $T = 2{,}19$ K mit der BOSE-EINSTEIN-Temperatur identifiziert? Wie groß ist der Anteil kondensierter Atome für $T = 2$ K?

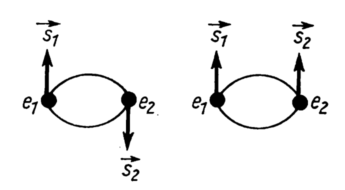



Bild 56. Spinzustände beim Parhelium und beim Orthohelium.

**Lösung**

Helium tritt in zwei Modifikationen auf, die sich durch den Spin der beiden umlaufenden Elektronen unterscheiden. Bei **Parhelium** sind beide Elektronenspins einander entgegen-, bei **Orthohelium** gleichgerichtet (vgl. Bild 56). Dementsprechend beträgt bei Parhelium die Quantenzahl $n_s$ des resultierenden Spins Null; der statistische Gewichtsfaktor ist gleich $g = 2n_s + 1 = 1$. Bei Orthohelium haben wir dagegen die Spinquantenzahl eins, den statistischen Gewichtsfaktor $g = 2n_s + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$.

Wir identifizieren der Einfachheit halber das flüssige Helium mit dem idealen BOSE-EINSTEIN-Gas im Parazustand. Es enthalte $N$ Teilchen im Volumen $V$. Die Zahl der Teilchen, die sich auf dem niedrigsten Energiezustand $\varepsilon_0 = 0$ mit dem Impuls $p_0 = 0$ befinden, sei $N_0$. $N_{p_i>0}$ gebe die Zahl der übrigen Teilchen $(p_i > 0)$ an.

Nach (4.1.1./24) beträgt die Gesamtzahl der Teilchen mit Impulsen $p_i > 0$

$$N_{p_i>0} = \frac{4\pi g V}{h^3} \sum_i \frac{p_i^2 \Delta p_i}{\mathrm{e}^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1}. \tag{1}$$

Geht man von der Summierung zur Integration über, so kann man schreiben

$$N_{p_i>0} = \frac{4\sqrt{2}\,\pi g V}{h^3} (\mu k T)^{\frac{3}{2}} \int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{t}\,\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^{\alpha+t} - 1}. \tag{2}$$

In der Integralformel (2) sind die Zustände $p = 0$ bzw. $t = 0$ nicht enthalten, wegen des Ausdrucks $\sqrt{t}$ im Zähler des Integranden.
Für die Entartungsfunktion (2) ergibt sich gemäß (4.1.3./6)

$$F_{-}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{t} \sum_{m=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-(m+1)(\alpha+t)} \, \mathrm{d}t, \tag{3}$$

woraus mittels $x = (m + 1)t$ die Beziehung

$$F_{-}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \, \mathrm{e}^{-x} \, \mathrm{d}x \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-(m+1)\alpha}}{(m+1)^{\frac{3}{2}}} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-(m+1)\alpha}}{(m+1)^{\frac{3}{2}}} \tag{4}$$

folgt. Die Summe (4) konvergiert nur für

$$\alpha = -\frac{\mu_c}{kT} \geqq 0. \tag{5}$$

Das bedeutet, daß das Chemische Potential $\mu_c$ für Bosonen keine positiven Werte annehmen kann. (4) wird am größten für $\alpha = 0$ und ergibt in diesem Falle einen speziellen Wert der RIEMANNschen $\zeta$-Funktion

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m+1)^{\frac{3}{2}}} = 2{,}612. \tag{6}$$

Somit erhalten wir

$$N_{p_i>0} \leqq 2{,}612 \, \frac{gV}{h^3} \, (2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}} = N_{\max}(T). \tag{7}$$

**Die Zahl der Bosonen mit einem Impuls $p$ größer als Null ist also begrenzt.** Verringert sich die absolute Temperatur, so verringert sich nach (7) auch $N_{\max}(T)$. Der überschüssige Anteil

$$N_0(T) = N - N_{\max}(T) \tag{8}$$

der Bosonen fällt auf das Energieniveau $\varepsilon_0 = 0$ herab. Dieser Vorgang wird als BOSE-EINSTEIN-Kondensation bezeichnet.
Nach (7) wird die BOSE-EINSTEIN-Kondensation durch

$$N_{\max}(T) \leqq N \tag{9}$$

bedingt. Sie setzt demzufolge für abnehmende Temperaturen $T$ in Abhängigkeit von der Teilchenkonzentration $N/V$ bei dem durch

$$2{,}612 \, \frac{g}{h^3} \, (2\pi\mu kT_{\mathrm{BE}})^{\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{T_{\mathrm{BE}} = 0{,}0839 \, \frac{h^2}{\mu k} \left(\frac{N}{gV}\right)^{\frac{2}{3}}} \tag{10}$$

bestimmten Temperaturwert $T_{BE}$ ein. Für $T < T_{BE}$ ergibt sich aus (7) in Verbindung mit (10) als Zahl der Teilchen mit Impulsen $p > 0$

$$N_{p>0} = N \left(\frac{T}{T_{BE}}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{11}$$

Die Zahl der kondensierten Teilchen mit $\varepsilon_0 = 0$ beträgt

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_{BE}}\right)^{\frac{3}{2}}\right]. \tag{12}$$

Unterhalb der **Bose-Einstein-Temperatur** (auch als kritische Temperatur bezeichnet) hat das Chemische Potential $\mu_c$ des Bose-Einstein-Gases den Wert $\mu_c = 0$.
Wir berechnen aus (10) mit der vorgegebenen Temperatur $T_{BE} = T_\lambda = 2{,}19\ \mathrm{K}$ die Konzentration $N/V$:

$$\frac{N}{V} = \frac{2{,}612 \cdot (2 \cdot 3{,}14 \cdot 4 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 2{,}19)^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{m}^{-3}}{(6{,}02 \cdot 10^{26})^{\frac{3}{2}} \cdot (6{,}63 \cdot 10^{-34})^3} = 1{,}28 \cdot 10^{28}\ \mathrm{m}^{-3}.$$

Hieraus folgt die Dichte gemäß

$$\varrho = \mu \frac{N}{V} \quad \text{bzw.} \quad \varrho = 1{,}28 \cdot 10^{28} \frac{4}{6{,}02 \cdot 10^{26}}\ \mathrm{kg\,m^{-3}} = 0{,}085\ \mathrm{g\,cm^{-3}}.$$

Sie stimmt in der Größenordnung gut mit dem Meßwert überein (vgl. Bild 55).
Der kondensierte Anteil für $T = 2\ \mathrm{K}$ beträgt nach (4)

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{2}{2{,}19}\right)^{\frac{3}{2}} = 1 - 0{,}873 = 0{,}127.$$

Mehr als ein Achtel aller Bose-Einstein-Teilchen befinden sich bei der angegebenen Konzentration nach Unterschreiten der Bose-Einstein-Temperatur $T_{BE} = 2{,}19\ \mathrm{K}$ um nur $0{,}19\ \mathrm{K}$ auf dem Energieniveau $\varepsilon_0 = 0$. Die Bose-Einstein-Kondensation geht also nach Unterschreiten des Phasenumwandlungspunktes relativ schnell vor sich.

### 4.3.7.* Zustandsgrößen des Bose-Einstein-Gases in der Umgebung der Bose-Einstein-Temperatur

Bestimmen Sie die Innere Energie, den Druck und die Entropie eines Bose-Einstein-Gases in der Umgebung der Bose-Einstein-Temperatur $T_{BE}$. Untersuchen Sie den Verlauf der spezifischen Wärmekapazität $C_v(T)$. Welchen Anteil an der spezifischen Wärmekapazität liefert Parhelium der Konzentration $N/V = 1{,}28 \cdot 10^{28}\ \mathrm{m}^{-3}$ bei einem Volumen $V = 1\ \mathrm{cm}^3$, wenn die Temperatur a) $T = T_{BE} = 2{,}19\ \mathrm{K}$, b) $T = 2\ \mathrm{K}$, c) $T = 2{,}4\ \mathrm{K}$ beträgt?

**Lösung**

Wir untersuchen zunächst den Zustand $T < T_{BE}$, für den der LAGRANGEsche Multiplikator $\alpha$ und das Chemische Potential gleich Null sind. Aus (4.3./17) erhalten wir für die Innere Energie

$$U = \frac{4\sqrt{2}\,\pi g V \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{t^{\frac{3}{2}}}{e^t - 1}\,dt. \tag{1}$$

Die Auswertung des Integrals ergibt

$$\int_0^\infty \frac{t^{\frac{3}{2}}}{e^t - 1}\,dt = \int_0^\infty \sum_{m=0}^{\infty} t^{\frac{3}{2}}\,e^{-(m+1)t}\,dt = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\,1{,}341. \tag{2}$$

Somit folgt

$$U = \frac{31{,}7\,g V \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3}. \tag{3}$$

Hieraus erhält man für den Druck unterhalb $T_{BE}$

$$P = \frac{2}{3}\frac{U}{V} = \frac{21{,}1\,g \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3}. \tag{4}$$

Dieser ist also nur von der Temperatur $T$, jedoch nicht von der Teilchenkonzentration $N/V$ abhängig. Das ist eine Folge der BOSE-EINSTEIN-Kondensation. Wegen

$$S = \frac{U + PV - G}{T} = \frac{U + PV - N\mu_c}{T} \tag{5}$$

ist mit der Kenntnis der Größen $U$, $P$ und $\mu_c = 0$ auch die Entropie $S$ bekannt. Als spezifische Wärmekapazität folgt aus (3)

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{79{,}2\,g V k^{\frac{5}{2}} (\mu T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} = \frac{5}{2}\frac{U}{T}. \tag{6}$$

Um die Innere Energie (Translationsenergie) des BOSE-EINSTEIN-Gases im Bereich knapp oberhalb der Temperatur $T_{BE}$ zu berechnen, fassen wir die Teilchenzahl $N$ als Funktion des LAGRANGEschen Multiplikators $\alpha$ und der Temperatur $T$ auf. Nach (4.3./16) schreiben wir

$$N = N(\alpha, T) = N(0, T) + \frac{4\sqrt{2}\,\pi g V}{h^3} (\mu k T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \left(\frac{\sqrt{t}}{e^{\alpha+t} - 1} - \frac{\sqrt{t}}{e^t - 1}\right) dt. \tag{7}$$

Die Größe $N(0, T)$ ist identisch mit dem in (4.3.6./7) eingeführten Ausdruck

$$N(0, T) = N_{\max}(T) = 2{,}612 \frac{gV}{h^3} (2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}} = N_{\max}(T_{\mathrm{BE}}) \left(\frac{T}{T_{\mathrm{BE}}}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{8}$$

Das bestimmte Integral liefert maßgebliche Beiträge nur für kleine Werte $t$. Wir schreiben daher genähert

$$J = \int_0^\infty \left(\frac{\sqrt{t}}{e^{\alpha+t} - 1} - \frac{\sqrt{t}}{e^t - 1}\right) dt = \int_0^\infty \left(\frac{\sqrt{t}}{\alpha + t} - \frac{1}{\sqrt{t}}\right) dt = -\int_0^\infty \frac{\alpha\, dt}{(\alpha + t)\sqrt{t}}.$$

Transformiert man $\sqrt{t} = y$, so ergibt sich

$$J = -\int_0^\infty \frac{2\alpha\, dy}{\alpha + y^2} = -2\sqrt{\alpha} \left[\arctan \frac{y}{\sqrt{\alpha}}\right]_0^\infty = -\pi\sqrt{\alpha}. \tag{9}$$

Nach Einsetzen in (7) und Auflösen nach $\alpha$ erhalten wir

$$\alpha = \frac{h^6[N - N_{\max}(T)]^2}{32\pi^4 g^2 V^2 (\mu kT)^3} \quad \text{bzw.} \quad \mu_c = \frac{-h^6[N - N_{\max}(T)]^2}{32\pi^4 \mu^3 (gVkT)^2}. \tag{10}$$

Damit kann das Chemische Potential $\mu_c$ punktweise berechnet werden. Es hat den in Bild 57 angegebenen Verlauf.

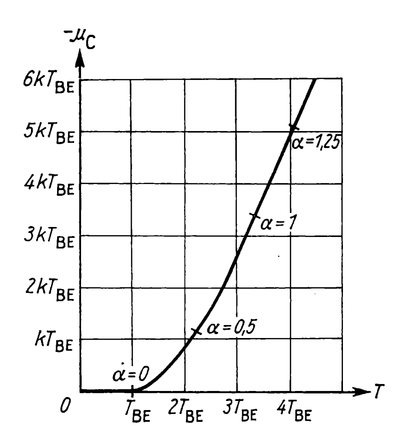



Bild 57. Chemisches Potential $\mu_c$ eines idealen Bose-Einstein-Gases. (Nach [15], S. 249, Fig. 4.15.)

Die Innere Energie bestimmen wir genähert auf Grund der Beziehung

$$U(\alpha, T) = U(0, T) + \alpha \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_{\alpha=0}. \tag{11}$$

Aus (4.3./17) folgt

$$\frac{\partial U}{\partial \alpha} = -\frac{4\sqrt{2}\,\pi g V \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3} \int\limits_0^\infty \frac{t^{\frac{3}{2}}\, e^{\alpha+t}}{(e^{\alpha+t}-1)^2}\, dt. \tag{12}$$

Partielle Integration liefert für $\alpha = 0$

$$\int\limits_0^\infty \frac{t^{\frac{3}{2}}\, e^t}{(e^t-1)^2}\, dt = \frac{3}{2} \int\limits_0^\infty \frac{t^{\frac{1}{2}}}{e^t - 1}\, dt.$$

Daraus erhalten wir unter Anwendung des Integrationsverfahrens (4.1.3./8)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_{\alpha=0} = -\frac{3}{2} N_{\max} kT \tag{13}$$

und damit nach (11) in Verbindung mit (3) und (10)

$$U = \frac{31{,}7 g V \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3} - 0{,}0198 \frac{h^3 [N_{\max}(T) - N]^2}{g V \mu^{\frac{3}{2}} \sqrt{kT}}, \tag{14}$$

$$P = \frac{2\,U}{3\,V} = 21{,}1 \frac{g \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3} - 0{,}0132 \frac{h^3 [N_{\max}(T) - N]^2}{g V^2 \mu^{\frac{3}{2}} \sqrt{kT}}. \tag{15}$$

Für die spezifische Wärmekapazität des einatomigen BOSE-EINSTEIN-Gases im Volumen $V$ folgt aus (14)

$$C_v = \frac{79{,}2 g V k^{\frac{5}{2}} (\mu T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} - \frac{9{,}90 \cdot 10^{-3} h^3 (N_{\max} - N)}{g V \mu^{\frac{3}{2}} \sqrt{kT^3}} \left(4T \frac{dN_{\max}}{dT} - N_{\max} + N\right) \tag{16}$$

mit

$$\frac{dN_{\max}}{dT} = 61{,}7 \frac{gV}{h^3} (\mu k)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{1}{2}} \tag{16a}$$

nach (8). Im Punkte $T = T_{\mathrm{BE}}$ gilt $N_{\max}(T_{\mathrm{BE}}) = N$. Das für $T \geqq T_{\mathrm{BE}}$ auftretende Zusatzglied ist daher bei der BOSE-EINSTEIN-Temperatur gleich Null, die spezifische Wärmekapazität also für $T = T_{\mathrm{BE}}$ stetig.

Setzt man $T = T_{\mathrm{BE}}$ gemäß (4.3.6./10) in (16) ein, so erhält man für die spezifische Wärmekapazität

$$C_v(T_{\mathrm{BE}}) = \sqrt{0{,}0839^3}\, 79{,}2\, Nk = 1{,}92\, Nk. \tag{17}$$

Sie ist größer als beim klassischen idealen Gas aus einatomigen Molekülen.

Aus (6) und (16) ergibt sich ein Ansteigen der spezifischen Wärmekapazität $C_v$ mit zunehmender Temperatur bis zum BOSE-EINSTEIN-Wert $T_{\mathrm{BE}}$. Um das Verhalten von $C_v$ nach Überschreiten der kritischen Temperatur zu untersuchen, differenzieren wir nach $T$. Die Ableitung von links im Punkt $T_{\mathrm{BE}}$ ergibt nach (6)

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_{T_{\mathrm{BE}}-0} = \frac{118{,}8\, g V \mu^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} T_{\mathrm{BE}}^{\frac{1}{2}}}{h^3} > 0. \tag{18}$$

Von rechts abgeleitet erhalten wir, $N_{\max}(T_{\mathrm{BE}}) = N$ berücksichtigt,

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_{T_{\mathrm{BE}}+0} = \left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_{T_{\mathrm{BE}}-0} - \frac{150{,}8\, g V \mu^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} T_{\mathrm{BE}}^{\frac{1}{2}}}{h^3} =$$

$$= -\frac{32\, g V \mu^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} T_{\mathrm{BE}}^{\frac{1}{2}}}{h^3} < 0. \tag{19}$$

Wie man sieht, ist also die erste Ableitung der spezifischen Wärmekapazität für $T = T_{\mathrm{BE}}$ unstetig. Der bis $T_{\mathrm{BE}}$ erfolgende Anstieg von $C_v$ bricht dort ab. Bei $T_{\mathrm{BE}}$ hat $C_v$ einen größten Wert, jedoch kein Maximum. Danach fällt die spezifische Wärmekapazität mit zunehmender Temperatur ab (vgl. Bild 58).

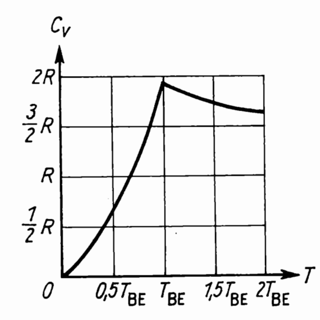



Bild 58. Spezifische Wärmekapazität eines idealen BOSE-EINSTEIN-Gases. (Nach [15], S. 250, Fig. 4.16.)

Zur numerischen Rechnung gehen wir vom idealen Gas aus. Es hat die spezifische Wärmekapazität

$$C_{v\mathrm{id}} = \frac{3}{2} N k = \frac{3}{2} \cdot 1{,}28 \cdot 10^{28} \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 0{,}239 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{kcal\,K^{-1}} =$$

$$= 6{,}33 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{kcal\,K^{-1}}.$$

Für die spezifische Wärmekapazität der Bosonen am Umwandlungspunkt $T_{\mathrm{BE}} = 2{,}19\,\mathrm{K}$ erhalten wir damit nach (17)

$$C_v(T_{\mathrm{BE}}) = C_{v\mathrm{id}} \frac{1{,}92}{1{,}50} = 8{,}11 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{kcal\,K^{-1}},$$

bezogen auf $m = 1$ g

$$c_v(T_{\mathrm{BE}}) = \frac{C_v}{\varrho} = \frac{8{,}11 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3}{0{,}085}\ \mathrm{cal\,g^{-1}\,K^{-1}} = 0{,}954\ \mathrm{cal\,g^{-1}\,K^{-1}}.$$

Bei $T = 2$ K ergibt sich nach (8), (6) und (3)

$$C_v(2\,\mathrm{K}) = C_v(T_{\mathrm{BE}}) \left(\frac{T}{T_{\mathrm{BE}}}\right)^{\frac{3}{2}} = 8{,}11 \cdot 10^{-5} \left(\frac{2}{2{,}19}\right)^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{kcal\,K^{-1}} = 7{,}08\ \mathrm{kcal\,K^{-1}}.$$

Zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität für $T = 2{,}4\ \mathrm{K} > T_{\mathrm{BE}}$ wenden wir (19) an. Danach ist

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_{T_{\mathrm{BE}}+0} = -\frac{32 \cdot 10^{-6} \cdot 4^{\frac{3}{2}} \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23})^{\frac{5}{2}} \cdot (2{,}19)^{\frac{1}{2}} \cdot 0{,}239 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{kcal\,K^{-2}}}{(6{,}02 \cdot 10^{26})^{\frac{3}{2}}\ (6{,}63 \cdot 10^{-34})^3} =$$

$$= 1{,}49 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{kcal\,K^{-2}}.$$

Hieraus erhält man

$$C_v(2{,}4\,\mathrm{K}) = C_v(2{,}19\,\mathrm{K}) + 0{,}21 \left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_{T_{\mathrm{BE}}+0} = (8{,}11 - 0{,}21 \cdot 1{,}49)\ 10^{-5}\ \mathrm{kcal\,K^{-1}} =$$

$$= 7{,}80 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{kcal\,K^{-1}},$$

bezogen auf 1 g

$$c_v(2{,}4\,\mathrm{K}) = 0{,}918\ \mathrm{cal\,g^{-1}\,K^{-1}}.$$

Es zeigt sich qualitativ das Verhalten der spezifischen Wärmekapazität nach Bild 54. Quantitativ treten jedoch sehr starke Unterschiede auf; beim flüssigen Helium erfolgen Anstieg und nachfolgender Abfall nach Bild 54 wesentlich steiler. Die Eigenschaften des flüssigen Heliums werden durch das Modell des idealen Bosonengases quantitativ also nur unbefriedigend wiedergegeben.

## A Aufgaben

A 4.3.1. Bestimmen Sie den Nullpunktdruck für Elektronen in Silber ($\varrho_{\mathrm{Ag}} = 10{,}5\ \mathrm{g\,cm^{-3}}$, $A_{\mathrm{Ag}} = 107{,}9$).

A 4.3.2. Welche absolute und welche relative Zunahme der Inneren Energie ergibt sich für die Elektronen in 1 cm³ Silber bei Erwärmung vom absoluten Nullpunkt auf 1000 K?

A 4.3.3. Berechnen Sie die maximale Geschwindigkeit der Elektronen in Silber am absoluten Nullpunkt.

A 4.3.4. Wie groß ist die DE-BROGLIEsche Wellenlänge der schnellsten Elektronen in Silber am absoluten Nullpunkt?

A 4.3.5. Welchen absoluten und welchen relativen Beitrag liefern die Elektronen zur spezifischen Wärmekapazität des Silbers bei 0 °C? $c_{\mathrm{Ag}} = 0{,}056\ \mathrm{kcal\,kg^{-1}\,K^{-1}}$.

A 4.3.6.* Beim glühelektrischen Effekt wird mit einer Wolframelektrode der Fläche $A = 2\ \text{cm}^2$ ein Elektronenstrom von 1170 A gemessen, wenn die Temperatur $T = 3500\ \text{K}$ beträgt. Berechnen Sie daraus die effektive Austrittsarbeit $W_a - W_i$.

A 4.3.7.* Mit einer Elektrode aus BaO-bedecktem W ($W_a - W_i = 1{,}9\ \text{eV}$) wird beim Photoeffekt ein Elektronenstrom der Stärke $I = 0{,}1\ \text{A}$ gemessen. Die Temperatur beträgt $T = 1000\ \text{K}$, die Frequenz $\nu = 10^{15}\ \text{Hz}$. Welche Frequenz ist erforderlich, um den Elektronenstrom bei gleichbleibender Temperatur zu verzehnfachen?

A 4.3.8.* Berechnen Sie den Nullpunktdruck $P_0$ und die Nullpunktenergie $U_0$ in Nickel ($W_a - W_i = 4{,}3\ \text{eV}$, $W_a = 16\ \text{eV}$, $\varrho = 8{,}3\ \text{g cm}^{-3}$, $A_{\text{Ni}} = 58{,}7$).

A 4.3.9. Wie groß ist der Elektronendruck in einem Fixstern der Elektronenkonzentration $N/V = 10^{40}\ \text{m}^{-3}$ bei der Temperatur $T = 10^{10}\ \text{K}$?

A 4.3.10. Berechnen Sie zu Aufgabe A 4.3.9. die spezifische Wärmekapazität, bezogen auf $1\ \text{m}^{-3}$.

A 4.3.11.* Wie groß ist die Zahl der Wandstöße auf die Flächeneinheit in einem relativistischen, vollständig entarteten Elektronengas, wenn die Konzentration $N/V = 10^{40}\ \text{m}^{-3}$ beträgt ($v \approx c$)?

A 4.3.12.* Berechnen Sie die BOSE-EINSTEIN-Temperatur $T_{\text{BE}}$ für Parawasserstoff ($g = 1$) der Konzentration $N/V = 10^{29}\ \text{m}^{-3}$.

A 4.3.13.* Wie groß ist der Anteil von Mikroteilchen mit Impulsen $p > 0$ in Parawasserstoff der Konzentration $N/V = 10^{29}\ \text{m}^{-3}$ bei der Temperatur $T = 12\ \text{K}$?

A 4.3.14.* Berechnen Sie den translatorischen Anteil der Inneren Energie und der Entropie sowie den Druck in Parawasserstoff für $T = 12\ \text{K}$, $N/V = 10^{29}\ \text{m}^{-3}$, $V = 1\ \text{cm}^3$.

A 4.3.15. Wie verändert sich der Druck in Parawasserstoff der Temperatur 12 K, wenn die Konzentration $N/V$ von $10^{29}\ \text{m}^{-3}$ auf $0{,}75 \cdot 10^{29}\ \text{m}^{-3}$ verringert wird? Welche Druckänderung erfolgt bei einer weiteren Verringerung der Konzentration auf $0{,}50 \cdot 10^{29}\ \text{m}^{-3}$?

A 4.3.16.* Berechnen Sie den LAGRANGEschen Multiplikator $\alpha$ und das Chemische Potential $\mu_c$ für Parawasserstoff bei $T = 100\ \text{K}$, $N/V = 10^{29}\ \text{m}^{-3}$.

A 4.3.17.* Berechnen Sie den translatorischen Anteil der Inneren Energie und den Druck für 1 kmol Parawasserstoff der Temperatur 100 K. Wie groß sind die relativen Abweichungen von den Werten der klassischen Statistik? ($N/V = 10^{29}\ \text{m}^{-3}$)

## 4.4. Quantenzustände zwei- und mehratomiger Moleküle

### E Einführung

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität, das Einschwingen der Freiheitsgrade eines Systems, findet seine Erklärung durch die zwischen den Mikrobausteinen stattfindenden Quantenprozesse. Besondere Bedeutung für die thermodynamischen Zustandsgrößen haben Rotations- und Oszillationsbewegungen (vgl. Bild 16 und Bild 20). Von geringem Einfluß sind Elektronenübergänge in höhere Energieniveaus und die Rotation der Mikroteilchen um die eigene Achse (Spin).

Bei der Entstehung eines mehratomigen Moleküls aus einzelnen Mikrobausteinen wird Energie an die Umgebung abgeführt. Das zusammengesetzte Teilchen befindet sich

daher in einer Potentialmulde, seine **Grundenergie** $\varepsilon_g$ ist negativ. Die Quantenzustände des **Grundniveaus** sind besonders für die physikalische Untersuchung von chemischen Prozessen, Absorptions- und Lösungsvorgängen sowie Prozessen der Massenumwandlung von Bedeutung (s. Abschn. 5).
In erster Näherung können die einzelnen Quantenzustände getrennt voneinander behandelt werden, d. h., die Energie läßt sich als Summe voneinander unabhängiger Größen darstellen:

$$\varepsilon = \varepsilon_{os} + \varepsilon_{Rot} + \varepsilon_a + \varepsilon_K + \varepsilon_g. \tag{1}$$

Für die **Oszillationsenergie** $\varepsilon_{os}$ des zweiatomigen Moleküls erhält man aus der Quantentheorie

$$\boxed{\varepsilon_{os} = \hbar\,\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (n = n_{os} = 0, 1, 2, \ldots)}. \tag{2}$$

$\omega_0$ bezeichnet die Kreisfrequenz der Oszillation, $n_{os}$ die Quantenzahl. $\hbar\,\omega_0/2$ gibt die **Nullpunktenergie** des Oszillators an. Diese ist nicht in der Grundenergie enthalten. $\varepsilon_g$ erfaßt den Energiezustand am absoluten Nullpunkt $T = 0$ mit Ausnahme der Grundschwingungen $n_{os} = 0$.
Bei höheren Temperaturen und den hierdurch bedingten größeren Amplituden treten die **anharmonischen Eigenschaften einer Schwingung** stärker in Erscheinung. Sie werden durch ein Zusatzglied erfaßt, indem man an Stelle von (2) schreibt

$$\varepsilon_{os} = \hbar\,\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) - x\,\hbar\,\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right)^2. \tag{3}$$

Hierin bedeutet $x$ einen vom Material abhängigen Zahlenfaktor, der mit der Dissoziationsenergie zusammenhängt (vgl. 5.1.2.).
Die Rotationsenergie $\varepsilon_{Rot}$ des zweiatomigen Moleküls beträgt nach der Quantentheorie des starren Rotators

$$\boxed{\varepsilon_{Rot} = \frac{\hbar^2}{2J}\, l(l+1) \qquad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi},\ l = n_{Rot} = 0, 1, 2, \ldots\right)}. \tag{4}$$

Das Trägheitsmoment der Rotationsbewegungen beider Masseteilchen

$$J = \mu r^2 = \frac{\mu_A \mu_B}{\mu_A + \mu_B} (r_A + r_B)^2 \tag{5}$$

läßt sich auf die Bewegung eines Teilchens mit der durch

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_B} \tag{6}$$

bestimmten Masse $\mu$ reduzieren. $r = r_A + r_B$ gibt den Abstand der rotierenden Atome an.

$\varepsilon_a$ erfaßt die Energie der **Elektronenübergänge in angeregte Zustände,** $\varepsilon_K$ die Energie des **Kernspins.**
Durch Summierung über sämtliche Quantenzustände ergibt sich für die aus den betrachteten Vorgängen gebildete **Zustandssumme eines Teilchens**

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{os}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{Rot}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_K}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_g}{kT}} = Z_{os}^{(1)} Z_{Rot}^{(1)} Z_a^{(1)} Z_K^{(1)} Z_g^{(1)}. \tag{7}$$

Für die Oszillationsvorgänge eines zweiatomigen Moleküls folgt nach (2) und (7)

$$\boxed{Z_{os}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_0}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{T_0}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_0}{T}}}} \tag{8}$$

mit

$$T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k}. \tag{9}$$

Bei den **Rotationsvorgängen** hat man zu berücksichtigen, daß zu jeder Quantenzahl $n_{Rot} = l$ nach der Quantentheorie $2l + 1$ Richtungen des Drehimpulses gegen das äußere Feld möglich sind. Man erhält daher als Zustandssumme der Rotation

$$\boxed{Z_{Rot}^{(1)} = \frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}} = \frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{-\frac{l(l+1)T_R}{T}}}\,. \tag{10}$$

Dabei gilt

$$T_R = \frac{\hbar^2}{2kJ}. \tag{11}$$

$\tau$ hat bei Molekülen mit gleichen Atomen den Wert Zwei, bei Molekülen mit verschiedenen Atomen den Wert Eins (vgl. 2.3.3.).
Zur Berechnung von $Z_{Rot}^{(1)}$ für Temperaturen $T > T_R$ wendet man am zweckmäßigsten die **Euler-MacLaurinsche Summenformel**

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x)\,dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \\ - \frac{1}{30240} f^{V}(0) \pm \cdots \tag{12}$$

an. Aus (10) ergibt sich damit die **Mulhollandsche Formel** (vgl. 4.4.3.)

$$Z_{Rot}^{(1)} = \frac{1}{\tau} \frac{T}{T_R} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} + \frac{1}{15} \frac{T_R^2}{T^2} + \frac{4}{315} \frac{T_R^3}{T^3} + \cdots\right). \tag{13}$$

Die **Energie** $\varepsilon_K$ **des Kernspins** ist so klein, daß man im allgemeinen

$$e^{-\frac{\varepsilon_K}{kT}} = 1$$

setzen kann. Das Zustandsglied

$$Z_K = \sum e^{-\frac{\varepsilon_K}{kT}} \tag{14a}$$

infolge des Kernspins $\mathfrak{s}$ besteht daher aus einem statistischen **Gewichtsfaktor** $g_K$, der die Zahl verschiedener Spinzustände des Kernes angibt.

Vielfach erweist es sich als zweckmäßig, die Abzählung der Spinzustände im Zusammenhang mit anderen Quantenprozessen vorzunehmen, insbesondere mit der Rotation. Die Zustandssumme ist dann einfach mit der dem betreffenden Rotationszustand zukommenden Zahl $g_K$ verschiedener Kernspins zu multiplizieren.

Der Entartungsgrad $g_K$ ergibt sich aus den in Tafel 20 zusammengestellten Spinquantenzahlen $n_s$ eines Kernes. Für das **einatomige Molekül** gilt

$$\boxed{g_K = 2n_s + 1}. \tag{14b}$$

In **zweiatomigen Molekülen** $\boxed{\text{A A}}$ aus gleichen Atomen sind Kernspin und Molekularrotation gekoppelt. Geradzahlige Rotationsquantenzahlen $l$ werden im Grundzustand nur angenommen, wenn auch der vektoriell addierte Gesamtspin $\mathfrak{s}_1 + \mathfrak{s}_2$ beider Kerne geradzahling ist; ungeradzahlige $l$ treten nur bei ungeradem Gesamtspin auf. Die Entartungsgrade der Kernniveaus sind für gerade und ungerade $l$ verschieden. Bezeichnet $n_s$ wieder die Spinquantenzahl eines Kernes, so beträgt bei Molekülen mit **Fermionkernen** $\left(n_s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots\right)$ der Entartungsgrad für geradzahlige Gesamtspin- oder Rotationsquanten

$$g_g = n_s(2n_s + 1), \tag{14c}$$

dagegen für ungeradzahlige Gesamtspins des Moleküls

$$g_u = (n_s + 1)(2n_s + 1). \tag{14d}$$

Bei Molekülen mit **Bosonenkernen** $(n_s = 0, 1, 2, \ldots)$ gilt dagegen

$$g_g = (n_s + 1)(2n_s + 1), \qquad g_u = n_s(2n_s + 1). \tag{14e}$$

Als Zustandssumme der Rotationen erhält man damit bei einem Molekül, dessen Atomkerne Fermionen sind (Beispiel Wasserstoff $n_s = 1/2$),

$$\boxed{Z_{Rot}^F = n_s(2n_s + 1)\, Z_g + (n_s + 1)(2n_s + 1)\, Z_u}, \tag{15a}$$

bei Molekülen, dessen Atomkerne Bosonen sind (Beispiel Deuterium $n_s = 1$)

$$\boxed{Z_{Rot}^B = (n_s + 1)(2n_s + 1)\, Z_g + n_s(2n_s + 1)\, Z_u}. \tag{15b}$$

Dabei ist

$$Z_g = \frac{1}{\tau} \sum_{l=0,2,4\cdots} (2l+1)\, e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}}, \qquad Z_u = \frac{1}{\tau} \sum_{l=1,3,5} (2l+1)\, e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}} \tag{16}$$

mit $\tau = 2$.

Im Falle hoher Temperaturen gehen die Formeln (15a) und (15b) in die Form

$$Z^{(1)}_{\mathrm{Rot(K)}} = \frac{1}{\tau} (2n_s + 1)^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{-\frac{l(l+1)T_R}{T}} \tag{15c}$$

über. Dabei ist die Vervielfachung der Rotationszustände durch den Kernspin ebenso wie in den Formeln (15a) und (15b) bereits berücksichtigt. Der Kernspin allein bedingt den statistischen Gewichtsfaktor

$$g_K = (2n_s + 1)^2. \tag{15d}$$

Bei einem **Molekül** AB aus zwei verschiedenen Atomen sind Rotation und Kernspin unabhängig voneinander. Die Entartung durch den Kernspin beträgt für sämtliche Rotationszustände

$$g_K = (2n_{sA} + 1)(2n_{sB} + 1). \tag{17}$$

$n_{sA}$ und $n_{sB}$ geben die Spinquantenzahlen der Atomkerne A und B an. **Angeregte Elektronenzustände** liefern in der Zustandssumme nur kleine Beiträge, da zwischen dem Energieniveau $\varepsilon_1$ des Grundzustandes und den höheren Anregungsstufen große Unterschiede bestehen. Zur Berücksichtigung angeregter Elektronenzustände setzt man das Energieniveau $\varepsilon_1$ des Grundzustandes gleich Null, so daß die Anregungsenergie $\varepsilon_{ai} = \varepsilon_i$ $(i = 2, 3, \ldots)$ das Niveau des angeregten Zustandes angibt. Damit folgt für den Faktor $Z_a^{(1)}$ in der Zustandssumme eines Teilchens

$$Z_a^{(1)} = \sum g_i\, e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \tag{18}$$

Die Summierung ist über sämtliche Anregungszustände und über den Grundzustand $\varepsilon_1 = 0$ zu erstrecken.

Der Gewichtsfaktor $g_i$ in (18) berücksichtigt die **Aufspaltung der elektronischen Anregungszustände** in $g_i$ eng benachbarte Linien infolge des Spins und des Bahndrehimpulses der Elektronen. Bezeichnet $L$ die Quantenzahl des resultierenden Bahndrehimpulses, $n_s$ die Quantenzahl des resultierenden Spins, so gilt

$$g_i = (2L + 1)(2n_s + 1). \tag{18a}$$

**Beispiel 27**

Im allgemeinen ist der Grundterm (elektronische Hauptquantenzahl $n_e = 1$) ein Singuletterm, so daß gilt $g_1 = 1$. **Sauerstoff** spaltet jedoch im Grundzustand in ein Triplett eng benachbarter Linien auf. Es ist daher für Sauerstoff im Grundzustand $g_1 = 3$ zu setzen. Im ersten angeregten Zustand spaltet Sauerstoff in ein Dublett auf. Daher gilt hier $g_2 = 2$.

**Drei- und mehratomige Moleküle** besitzen so große Trägheitsmomente, daß die Rotationsvorgänge bereits wenige Grade oberhalb des absoluten Nullpunktes voll angeregt sind. Man kann daher bei mehratomigen Molekülen den Rotationsfaktor der Zustandssumme nach der klassischen Formel (2.3.4./7) berechnen.
Für den Oszillationsfaktor der Zustandssumme erhält man bei einem mehratomigen Molekül analog (4.4./8)

$$Z_{\text{os}}^{(1)} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}}. \tag{19}$$

Im Gegensatz zu den Rotationen sind in der Regel die Freiheitsgrade der Oszillation erst bei sehr hohen Temperaturen voll wirksam.
Die Zustandssumme $Z$ der betrachteten **Quantenvorgänge für $N$ Moleküle** folgt aus den für ein Molekül abgeleiteten Zustandsgrößen, indem man diese in die $N$-te Potenz erhebt. Zusammengefaßt erhält man unter Berücksichtigung der Translation als Zustandssumme eines Gases aus $N$ Teilchen

$$\boxed{Z = \frac{Z^{(1)N}}{N!} = \frac{1}{N!}\left(Z_{\text{Tr}}^{(1)} Z_{\text{os}}^{(1)} Z_{\text{Rot}}^{(1)} Z_{\text{a}}^{(1)} Z_{\text{g}}^{(1)} Z_{\text{K}}^{(1)}\right)^N} \tag{20}$$

mit

$$Z_{\text{Tr}}^{(1)} = \frac{V\sqrt{2\pi\mu kT}^3}{h^3} \tag{21}$$

nach (2.3.1./8) und dem Zustandsglied des Grundzustandes

$$Z_{\text{g}}^{(1)} = e^{-\frac{\varepsilon_g}{kT}}. \tag{22}$$

Für $N!$ kann man bei großen Werten $N$ die Näherungsformel (2.1./8) $N! \approx N^N/e^N$ anwenden.

# P Probleme

## 4.4.1. Oszillationsanteil der Zustandsgrößen für das zweiatomige Gas

Die Untersuchung der Bandenspektren des Wasserstoffes[1]) ergibt für die Oszillation der beiden Atome eine Grundschwingung der Kreisfrequenz $\omega_0 = 8{,}28 \cdot 10^{14}\,\text{s}^{-1}$. Berechnen Sie daraus den Oszillationsanteil der molaren Wärmekapazität des Wasserstoffes und leiten Sie die Formeln für die Entropie und für die Innere Energie ab. Wie verhalten sich die abgeleiteten Größen für hohe und für tiefe Temperaturen?

---

1) [12] 6.4.

**Lösung**

Nach (4.4./8) ist der Schwingungsanteil der Zustandssumme durch

$$Z_{\text{os}}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_0}{kT}} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{2kT}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}} \tag{1}$$

gegeben. Daraus folgt für den Beitrag zur Freien Energie, bezogen auf 1 kmol,

$$F_{\text{os}} = -N_{\text{A}} kT \ln Z_{\text{os}}^{(1)} = \frac{N_{\text{A}}\hbar\omega_0}{2} + N_{\text{A}} kT \ln\left(1 - \mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right). \tag{2}$$

Für die Entropie ergibt sich

$$S_{\text{os}} = -\left(\frac{\partial F_{\text{os}}}{\partial T}\right)_V = -R \ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right) + \frac{N_{\text{A}}\hbar\omega_0}{T\left(\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1\right)}, \tag{3}$$

für die Innere Energie

$$U_{\text{os}} = N_{\text{A}}\varepsilon_{\text{os}} = F_{\text{os}} + TS_{\text{os}} = N_{\text{A}}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\omega_0}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1}\right). \tag{4}$$

Aus (4) erhält man für den Beitrag zur molaren Wärmekapazität des idealen Gases bei konstantem Volumen

$$C_{v\text{os}} = \left(\frac{\partial U_{\text{os}}}{\partial T}\right)_V = R\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}}{\left(\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1\right)^2}. \tag{5}$$

Zur Diskussion der abgeleiteten Formeln setzen wir

$$T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k}. \tag{6}$$

Im vorliegenden Fall ist

$$T_0 = \frac{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 8{,}28 \cdot 10^{14}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}}\ \text{K} = 6300\ \text{K}. \tag{6a}$$

Bei tiefen Temperaturen $T \ll T_0$ kann man $\exp(T_0/T) \gg 1$ setzen, womit aus (6) folgt

$$(C_{v\text{os}})_{T \ll T_0} = R\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)^2 \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}. \tag{7}$$

In Übereinstimmung mit dem NERNSTschen Satz fällt der Oszillationsanteil der spezifischen Wärmekapazität bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt auf Null ab. In gleicher Weise verhält sich die Entropie nach (3), während Freie Energie und Innere Energie sich nach (2) und (4) der Nullpunktenergie

$$U_0 = N_A \frac{\hbar\omega_0}{2} \tag{8}$$

nähern.
Im Falle sehr hoher Temperaturen $T \gg T_0$ kann die Exponentialfunktion in (5) durch $1 + T_0/T$ ersetzt werden, womit sich ergibt

$$(C_{v\,\mathrm{os}})_{T \gg T_0} = R\left(1 - \frac{1}{12}\frac{T_0^2}{T^2} \pm \cdots\right). \tag{9}$$

Für die Zustandsgrößen $F$, $U$, $S$ folgt

$$(F_{\mathrm{os}})_{T \gg T_0} = \frac{N_A \hbar\omega_0}{2} - RT \ln \frac{T}{T_0}, \qquad (S_{\mathrm{os}})_{T \gg T_0} = \frac{R}{1 + \ln \frac{T}{T_0}},$$

$$(U_{\mathrm{os}})_{T \gg T_0} = \frac{N_A \hbar\omega_0}{2} + RT. \tag{10}$$

Jedes zweiatomige Molekül verhält sich also bei hohen Temperaturen so, als wenn es **zwei Freiheitsgrade** der Oszillation besitzen würde, die zur Inneren Energie je einen Beitrag $kT/2$ entsprechend dem Gleichverteilungssatz (2.2./2) liefern.

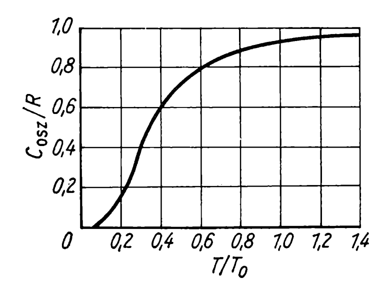



Bild 59. Oszillationsanteil der molaren Wärmekapazität. (Nach [17], V, S. 151, Abb. 4.)

Bild 59 zeigt den Oszillationsanteil der molaren Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur $T$. Für Wasserstoff wird der volle Beitrag entsprechend dem Gleichverteilungssatz erst für Temperaturen oberhalb $T_0 = 6300$ K geliefert, d. h., wenn bereits die Dissoziation der Moleküle einsetzt.

### 4.4.2. Korrektur des Oszillationsanteiles der Zustandsgrößen infolge Anharmonizität

Bei großen Amplituden wird die Oszillation anharmonisch. Die Energiezustände können dann näherungsweise durch

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \left[1 - x\left(n + \frac{1}{2}\right)\right] \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{1}$$

beschrieben werden. Berechnen Sie die Korrektur der Inneren Energie $U$ und der molaren Wärmekapazität $C_v$ infolge der Anharmonizität für Wasserstoff im Grundzustand der Temperatur $T = 1220\,°\mathrm{C}$. Der Zusammenhang des **Anharmonizitätsfaktors** $\boldsymbol{x}$ mit der **Dissoziationsenergie** $\varepsilon_D$ (vgl. 5.1.) und der Kreisfrequenz $\omega_0$ ist durch

$$\boxed{x = \frac{\hbar\omega_0}{8\pi\varepsilon_D}} \tag{2}$$

gegeben. Die Dissoziationsenergie beträgt für Wasserstoff $\varepsilon_D = 4{,}47\ \mathrm{eV}$, die Kreisfrequenz der Oszillation $\omega_0 = 8{,}32 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}$.

**Lösung**

Wir gehen aus von der Zustandssumme

$$Z_{\mathrm{os}}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\left[1-x\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]}{kT}}. \tag{3}$$

Zur einfacheren Darstellung schreiben wir

$$u = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

und erhalten damit aus (2) durch Umformung und Reihenentwicklung

$$Z_{\mathrm{os}}^{(1)} = \mathrm{e}^{-\frac{u}{2}(1-x)} \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-nu[1-x(n+1)]} =$$

$$= \mathrm{e}^{-\frac{u}{2}(1-x)} \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-nu}\,[1 + (n+1)\,nxu + \cdots]. \tag{4}$$

Berücksichtigt man die Beziehungen

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-nu} = \frac{1}{1-\mathrm{e}^{u}}, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-nu} = \sum_{n=0}^{\infty} n\mathrm{e}^{-nu}, \quad \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}u^2}\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-nu} = \sum_{n=0}^{\infty} n^2\mathrm{e}^{-nu},$$

so kann man für (4) auch schreiben

$$Z_{\mathrm{os}}^{(1)} = \mathrm{e}^{-\frac{u}{2}(1-x)} \left[\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-u}} + xu\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}u^2} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\right)\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-nu} + \cdots\right] =$$

$$= \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}(1-x)} \left[1 + 2x\,\frac{\hbar\omega}{kT}\,\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(1-\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)^2} + \cdots\right]. \tag{5}$$

Die Innere Energie je Kilomol berechnen wir nach (2.3./16) und (2.3./12):

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -RT\left(\ln Z_{\text{os}}^{(1)} - \frac{\partial}{\partial T}\,T\ln Z_{\text{os}}^{(1)}\right) = RT^2\,\frac{\partial \ln Z_{\text{os}}^{(1)}}{\partial T}. \tag{6}$$

Es folgt

$$U = N_{\text{A}}\,\frac{\hbar\omega}{2}\,(1-x) + 2xRT^2\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[\frac{\hbar\omega}{kT}\,\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(1-\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)^2}\right]. \tag{7}$$

Für Wasserstoff hatten wir in (4.4.1./6a) gefunden, daß

$$T_0 = \frac{\hbar\omega}{k} = 6300\,\text{K}$$

ist. Wir können daher bei der vorgegebenen Temperatur die Beziehung

$$\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \ll 1$$

voraussetzen. Damit erhalten wir aus (7) für die Korrektur der Energie $U$

$$\Delta U = U_{\text{harm}} - U_{\text{anharm}} = 2xRT^2\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\,\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right) =$$

$$= 2xR\,\frac{T_0}{T}\left(-1 + \frac{T_0}{T}\right)\mathrm{e}^{-\frac{T_0}{T}}. \tag{8}$$

Die Korrektur der Wärmekapazität wird für $T \ll T_0$ nach (8) gleich

$$\Delta C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2xR\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\mathrm{e}^{-\frac{T_0}{T}}. \tag{9}$$

Zahlen eingesetzt, ergibt für die Anharmonizitätskonstante $x$ nach (2)

$$x = \frac{6{,}63\cdot 10^{-34}\cdot 8{,}28\cdot 10^{14}}{8\cdot 3{,}14\cdot 4{,}47\cdot 1{,}60\cdot 10^{-19}} = 0{,}030.$$

Damit folgt für die Energiekorrektur

$$\Delta U = 2\cdot 0{,}030\cdot 8{,}314\cdot 10^3\cdot\frac{6300}{1493}\left(-1 + \frac{6300}{1493}\right)\mathrm{e}^{-\frac{6300}{1493}}\,\text{J} = 100\,\text{J},$$

für die Korrektur der Wärmekapazität

$$\Delta C_v = 2\cdot 0{,}030\left(\frac{6300}{1493}\right)^2\left(\frac{6300}{1493} - 1\right)\mathrm{e}^{-\frac{6300}{1493}}\,\text{kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1} =$$

$$= 0{,}100\,\text{kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1}.$$

Bezogen auf den Meßwert nach Tafel 10, $C_v(1493) \approx C_v(1500) = 2{,}89\ R$, ist das eine Abweichung von

$$\frac{\Delta C_v}{2{,}89\ R} = \frac{0{,}100}{2{,}89 \cdot 1{,}987} = 0{,}0174,$$

d. h. von etwas mehr als 1,7%.

## 4.4.3. Rotationsanteil der spezifischen Wärmekapazität

Stellen Sie die Formel für den Rotationsanteil der Zustandsgrößen $F$ und $S$ auf. Wie groß ist der Anteil der Rotation an der spezifischen Wärmekapazität für Chlorwasserstoff HCl der Temperatur $-85\,°\mathrm{C}$ (Siedepunkt bei Normaldruck)? Das Trägheitsmoment beträgt $J = 2{,}60 \cdot 10^{-47}\ \mathrm{kg\,m^2}$.

**Lösung**

Nach (4.4./10) lautet die Zustandssumme für die Rotationsvorgänge des zweiatomigen Moleküls

$$Z_{\mathrm{Rot}}^{(1)} = \frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, \mathrm{e}^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}}. \tag{1}$$

Im vorliegenden Fall ist $\tau = 1$. Die Entartung durch den Kernspin ist für das vorgegebene Problem ohne Einfluß.
Für kleine Werte

$$T < T_{\mathrm{R}} = \frac{\hbar^2}{2Jk} \tag{2}$$

können wir uns auf das erste und zweite Glied der Summe beschränken und schreiben

$$Z_{\mathrm{Rot}}^{(1)} = \frac{1}{\tau}\left(1 + 3\mathrm{e}^{-2\frac{T_{\mathrm{R}}}{T}}\right). \tag{3}$$

Im Falle größerer Werte $T > T_{\mathrm{R}}$ wenden wir die Euler-MacLaurinsche Formel (4.4./12) an. Wir definieren

$$(2l+1)\, \mathrm{e}^{-\frac{l(l+1)T_{\mathrm{R}}}{T}} = f(l) \tag{4}$$

und erhalten

$$Z_{\mathrm{Rot}}^{(1)} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} f(l)\, \mathrm{d}l + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^{\mathrm{V}}(0) \pm \cdots. \tag{5}$$

Transformiert man im ersten Glied

$$\frac{2(l+1)T_{\mathrm{R}}}{T} = \zeta, \tag{6}$$

so folgt

$$\int_0^\infty f(l)\,\mathrm{d}l = \frac{T}{T_\mathrm{R}} \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\zeta}\,\mathrm{d}\zeta = \frac{T}{T_\mathrm{R}}. \tag{7}$$

Weiter ergibt sich

$$f(0) = 1, \quad f'(0) = 2 - \frac{T}{T_\mathrm{R}}, \quad f'''(0) = -12\,\frac{T}{T_\mathrm{R}} + 12\,\frac{T^2}{T_\mathrm{R}^2} - \frac{T^3}{T_\mathrm{R}^3} \tag{8}$$

und damit aus (5)

$$Z_\mathrm{Rot}^{(1)} = \frac{T}{\tau T_\mathrm{R}}\left(1 + \frac{1}{3}\,\frac{T_\mathrm{R}}{T} + \frac{1}{15}\,\frac{T_\mathrm{R}^2}{T^2} + \cdots\right). \tag{9}$$

Als Rotationsanteil der Freien Energie folgt aus (3) und (5), bezogen auf 1 kmol,

$$F_\mathrm{Rot} = -RT \ln Z_\mathrm{Rot}^{(1)} =$$

$$= \left\{\begin{array}{ll} -RT \ln\left(1 + 3\mathrm{e}^{-\frac{T_\mathrm{R}}{T}}\right) + RT \ln \tau \quad \text{für} \quad T < T_\mathrm{R} & \\ -RT\left[\ln \frac{T}{T_\mathrm{R}} + \ln\left(1 + \frac{1}{3}\,\frac{T_\mathrm{R}}{T} + \frac{1}{15}\,\frac{T_\mathrm{R}^2}{T^2} + \cdots\right) - \ln \tau\right] \quad \text{für} \quad T > T_\mathrm{R}. & \end{array}\right\} \tag{10}$$

Hieraus erhält man nach (2.3./15) durch Reihenentwicklung

$$S_\mathrm{Rot} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left\{\begin{array}{ll} 6R\,\frac{T_\mathrm{R}}{T}\,\mathrm{e}^{-\frac{2T_\mathrm{R}}{T}}\left(1 + \frac{T}{2T_\mathrm{R}} + \cdots\right) - R\ln\tau & (T < T_\mathrm{R}) \\ R\left(1 + \ln\frac{T}{T_\mathrm{R}} - \frac{1}{90}\,\frac{T_\mathrm{R}^2}{T^2} + \cdots\right) - R\ln\tau & (T > T_\mathrm{R}) \end{array}\right\} \tag{11}$$

und daraus nach (2.2./7)

$$C_{v\mathrm{Rot}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left\{\begin{array}{ll} 12R\,\frac{T_\mathrm{R}^2}{T^2}\,\mathrm{e}^{-\frac{2T_\mathrm{R}}{T}} & (T < T_\mathrm{R}) \\ R\left(1 + \frac{1}{45}\,\frac{T_\mathrm{R}^2}{T^2} + \cdots\right) & (T > T_\mathrm{R}). \end{array}\right\} \tag{12}$$

Wie man aus dem oberen Ausdruck (12) entnimmt, strebt der Rotationsanteil der spezifischen Wärmekapazität gegen Null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert. Das Gas verhält sich dann so, als wenn es einatomig wäre. Bei ansteigenden Temperaturen wächst $(C_v)_\mathrm{Rot}$ auf einen Maximalwert 1,1 $R$ an und nähert sich dann asymptotisch $R$.
Für Chlorwasserstoff ist

$$T_\mathrm{R} = \frac{\hbar^2}{2Jk} = \frac{1{,}05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 2{,}60 \cdot 10^{-47} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}}\,\mathrm{K} = 15{,}4\,\mathrm{K}.$$

Am Siedepunkt unter Normaldruck $T = -85\,°C = 188\,K$ erhält man aus der unteren Formel (12)

$$(C_v)_{\mathrm{Rot}} = R\left[1 + \frac{1}{45}\left(\frac{15{,}4}{188}\right)^2\right] = 1{,}00015\,R.$$

Die Abweichung vom klassischen Wert beträgt also nur noch 0,15‰.

### 4.4.4. Anteil der Ortho- und der Paramoleküle für Wasserstoff und für Deuterium

Wasserstoff und ebenso sein Isotop Deuterium bilden ein Gemisch zweier Modifikationen, die sich durch die Kernspins unterscheiden (Ortho- und Parazustand). Für **Wasserstoff** definiert man Moleküle, deren Kernspins sich zu einem ungeradzahligen Wert addieren, als Orthoteilchen, Moleküle mit geradzahligem Gesamtkernspin als Parateilchen. Dagegen definiert man für **Deuterium** Moleküle mit gerader Gesamtspinzahl als Orthoteilchen, Teilchen mit ungeradem Gesamtspin als Parateilchen. Da bei Stößen die Wahrscheinlichkeit einer Änderung des Kernspins sehr klein ist, verändert sich ein bestimmtes Mischungsverhältnis nur langsam. Das thermodynamische Gleichgewicht stellt sich infolgedessen erst nach einem sehr langen Zeitraum ein (vgl. 5.3.5.). Berechnen Sie den Anteil der Ortho- und der Paramoleküle im Gleichgewichtszustand bei extrem hohen und bei extrem tiefen Temperaturen. Die Trägheitsmomente für Wasserstoff und Deuterium haben die Werte

$$J = 0{,}47 \cdot 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}, \qquad J = 0{,}93 \cdot 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2} \qquad \text{(vgl. 5.1.8.)}.$$

**Lösung**

Für zweiatomige Moleküle aus gleichen Atomen stimmen Geradzahligkeit und Ungeradzahligkeit vom Gesamtkernspin und Rotationsquantenzahl $l$ überein. Nach (4.4./15a) erhält man für den Rotationsfaktor der Zustandssumme des Wasserstoffes

$$Z_{\mathrm{Rot}}^{\mathrm{H_2}} = n_s(2n_s + 1)\,Z_g + (n_s + 1)(2n_s + 1)\,Z_u. \tag{1}$$

Die Spinquantenzahl hat für das Wasserstoffatom den Wert $n_s = 1/2$.
Dagegen folgt für Deuterium nach (4.4./15b)

$$Z_{\mathrm{Rot}}^{\mathrm{D_2}} = (n_s + 1)(2n_s + 1)\,Z_g + n_s(2n_s + 1)\,Z_u \tag{2}$$

mit $n_s = 1$. (1) und (2) gelten für ein Teilchen.
Nach (4.4./16) haben $Z_g$ und $Z_u$ die Bedeutung

$$Z_g = \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} (2l + 1)\,\mathrm{e}^{-\frac{l(l+1)T_R}{T}} \quad (3), \qquad Z_u = \sum_{l=1,3,5,\dots}^{\infty} (2l + 1)\,\mathrm{e}^{-\frac{l(l+1)T_R}{T}}, \quad (4)$$

mit

$$T_R = \frac{\hbar^2}{2kJ}. \tag{5}$$

Als Verhältnis von Ortho- zu Parawasserstoff ergibt sich aus (1)

$$\frac{N(\text{Ortho-H}_2)}{N(\text{Para-H}_2)} = \frac{Z(\text{Ortho-H}_2)}{Z(\text{Para-H}_2)} = \frac{(n_s+1)\,Z_u}{n_s Z_g} = \frac{\left(\frac{1}{2}+1\right) Z_u}{\frac{1}{2}\,Z_u} = 3\,\frac{Z_u}{Z_g}. \tag{6}$$

Dagegen erhält man aus (2) für Deuterium

$$\frac{N(\text{Ortho-D}_2)}{N(\text{Para-D}_2)} = \frac{Z(\text{Ortho-D}_2)}{Z(\text{Para-D}_2)} = \frac{(n_s+1)\,Z_g}{n_s Z_u} = \frac{(1+1)\,Z_g}{Z_u} = 2\,\frac{Z_g}{Z_u}. \tag{7}$$

Bei sehr niedrigen Temperaturen $T \to 0$ folgt aus (3) und (4)

$$Z_g \to 1, \qquad Z_u \to 0.$$

Damit liefert (6)

$$\left[\frac{Z(\text{Ortho-H}_1)}{Z(\text{Para-H}_2)}\right]_{T\to 0} \to 0, \tag{8}$$

d. h., bei sehr tiefen Temperaturen geht Wasserstoff allmählich in den Parazustand $l = 0, 2, 4, \ldots$ über. Dagegen ergibt sich aus (6)

$$\left[\frac{Z(\text{Ortho-D}_2)}{Z(\text{Para-D}_2)}\right]_{T\to 0} \to \infty. \tag{9}$$

Für Deuterium liegt das Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen auf der Seite des Orthozustandes $l = 0, 2, 4, \ldots$

Zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes für sehr hohe Temperaturen $T \gg T_0$ schreibt man an Stelle der Ausdrücke (3) und (4)

$$Z_g = \sum f_1(l') = \sum_{l'=0}^{\infty} (4l'+1)\, e^{-\frac{2l'(2l'+1)T_R}{T}}, \tag{10}$$

$$Z_u = \sum f_2(l') = \sum_{2l'=0}^{\infty} (4l'+3)\, e^{-\frac{(2l'+1)(2l'+2)T_R}{T}}. \tag{11}$$

Bei Anwendung der Formel (4.4./12) von Euler-MacLaurin ergibt sich, wenn man in (10) bzw. in (11)

$$\frac{2l'(2l'+1)\,T_R}{T} = \xi_1 \quad (12) \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{(2l'+1)(2l'+2)\,T_R}{T} = \xi_2 \tag{13}$$

setzt und nur die ersten beiden Glieder der Euler-MacLaurinschen Reihe berechnet,

$$Z_g = \frac{T}{2T_R} \int_0^{\infty} e^{-\xi_1}\, d\xi + \frac{1}{2} f_1(0) + \cdots = \frac{T}{2T_R}\left(1 + \frac{1}{3}\,\frac{T_R}{T} + \cdots\right), \tag{14}$$

$$Z_u = \frac{T}{2T_R}\int_0^\infty e^{-\xi_2}d\xi_2 + \frac{1}{2}f_2(0) + \cdots = \frac{T}{2T_R}\left(1 + \frac{7}{3}\frac{T_R}{T}e^{-\frac{2T_R}{T}} + \cdots\right). \quad (15)$$

Wasserstoffmoleküle im Gleichgewicht haben daher für sehr hohe Temperaturen

$$T \gg T_R = \frac{\hbar^2}{2kJ} = \frac{(1{,}05\cdot 10^{-34})^2}{2\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 0{,}47\cdot 10^{-47}}\,\mathrm{K} = 85\,\mathrm{K} \quad (5a)$$

nach (6) das Mischungsverhältnis

$$\boxed{\left[\frac{N(\text{Ortho-H}_2)}{N(\text{Para-H}_2)}\right]_{T\gg 85\,\mathrm{K}} = 3\,\frac{Z_u}{Z_g} = 3}\,, \quad (16)$$

d. h., auf drei Orthoteilchen kommt ein Parateilchen.
Ebenso erhält man bei Deuterium für Temperaturen

$$T \gg T_R = \frac{(1{,}05\cdot 10^{-34})^2}{2\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 0{,}93\cdot 10^{-47}}\,\mathrm{K} = 43\,\mathrm{K}$$

als Mischungsverhältnis

$$\boxed{\frac{N(\text{Ortho-D}_2)}{N(\text{Para-D}_2)} = 2\,\frac{Z_g}{Z_u} = 2}\,, \quad (17)$$

d. h., für Deuterium liegt im Falle hoher Temperaturen das Gleichgewicht bei dem Verhältnis von zwei Ortho- zu einem Parateilchen.

### 4.4.5. Angeregte Elektronenzustände

Berechnen Sie die Korrektur der Freien Energie für 1 kmol Wasserstoff, wenn man den ersten angeregten Elektronenterm berücksichtigt. Die Temperatur betrage $T = 5000$ K.

**Lösung**

Wasserstoff besitzt nach der Quantentheorie im Grundzustand $n_e = 1$ einen Singuletterm, somit ist $g_1 = 1$. Der erste angeregte Zustand $n_e = 2$ spaltet in die drei Zustände

$$^2\mathrm{P}_{1/2}\left(l_e = 1\,, j = l_e + s_e = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}\right), \quad ^2\mathrm{P}_{3/2}\left(l_e = 1\,, j = \frac{3}{2}\right),$$

$$^2\mathrm{S}_{1/2}\left(l_e = 0\,, j = \frac{1}{2}\right)$$

auf, d. h., es gilt $g_2 = 3$. Die beiden Niveaus $^2\mathrm{P}_{1/2}$, $^2\mathrm{S}_{1/2}$ fallen bei Abwesenheit äußerer Felder zusammen, der dritte Phasenzustand $^2\mathrm{P}_{3/2}$ weicht nur geringfügig von den anderen beiden ab.

Wir schreiben daher nach der BOHRschen Theorie für die Anregungsenergie

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = -\frac{e^4\mu}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2}\right) = \frac{3e^4\mu}{32\varepsilon_0^2 h^2}. \tag{1}$$

$\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{As\,V^{-1}m^{-1}}$ bezeichnet die elektrische Feldkonstante , $\mu$ die Elektronenmasse, $e$ die Kernladung.
Für die Zustandssumme der Rotation ergibt sich nach (4.4.4./1), (4.4.4./14) und (4.4.4./15) mit $n_s = 1/2$, $\tau = 2$

$$Z_{\mathrm{Rot}}^{(1)} = n_s(2n_s + 1)\,Z_g + (n_s + 1)(2n_s + 1)\,Z_u = \frac{T}{T_R}\,(1 + \cdots). \tag{2}$$

Als Zustandssumme folgt damit nach (4.4./7), (4.4./8), (4.4./18)

$$Z^{(1)} = (R_{\mathrm{Rot}}^{(1)}\,Z_{\mathrm{os}}^{(1)}\,Z_{\mathrm{a}}^{(1)})_{n_e=1} + (Z_{\mathrm{Rot}}^{(1)}\,Z_{\mathrm{os}}^{(1)}\,Z_{\mathrm{a}}^{(1)})_{n_e=2} =$$

$$= \frac{T}{T_R(1)}\,(1 + \cdots)\,\frac{e^{-\frac{T_0(1)}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_0(1)}{T}}}\,g_1 + \frac{T}{T_R(2)}\,(1 + \cdots)\,\frac{e^{-\frac{T_0(2)}{T}}}{1 - e^{-\frac{T_0(2)}{T}}}\,g_2\,e^{-\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{kT}}, \tag{3}$$

d. h., die Unterscheidung der Para- und Orthozustände des Wasserstoffes ist für hinreichend hohe Temperaturen nicht mehr von Bedeutung (vgl. 4.4./15c). Nach (4.4./9) bzw. (4.4./11) gilt

$$T_0(i) = \frac{\hbar\omega_0(i)}{k} \quad (4), \qquad T_R(i) = \frac{\hbar^2}{2J(i)} = \frac{h^2}{8\pi^2 J(i)} \quad (i = 1, 2). \tag{5}$$

Oszillationsfrequenz $\omega_0$ und Trägheitsmoment $J$ sind im angeregten Zustand etwas verschieden von den Werten des Grundzustandes. In der Zustandssumme (3) wird das durch die Schreibweise $T_0(i)$, $T_R(i)$, in den Formeln (4) und (5) durch $\omega_0(i)$, $J(i)$ zum Ausdruck gebracht.
Als Korrektur der Freien Energie folgt aus (3), bezogen auf 1 kmol,

$$\Delta F = -RT\ln\left[1 + \frac{(Z_{\mathrm{Rot}}Z_{\mathrm{os}}Z_{\mathrm{a}})_{n_e=2}}{(Z_{\mathrm{Rot}}Z_{\mathrm{os}}Z_{\mathrm{a}})_{n_e=1}}\right] =$$

$$= -RT\,\frac{g_2 T_R(1)\,e^{-\frac{T_0(2)}{2T}}}{g_1 T_R(2)\,e^{-\frac{T_0(1)}{2T}}}\,\frac{1 - e^{-\frac{T_0(1)}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_0(2)}{2T}}}\,e^{-\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{kT}}. \tag{6}$$

Hieraus lassen sich nach 2.3. auch die Formeln für die Korrektur der übrigen Zustandsgrößen berechnen.
Von maßgeblicher Bedeutung ist die Anregungsenergie $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Aus (1) erhält man, wenn man die numerische Berechnung durchführt,[1])

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{3}{4}\cdot 13{,}6\,\mathrm{eV} = \frac{3}{4}\cdot 13{,}6\cdot 1{,}60\cdot 10^{-19}\,\mathrm{J} = 1{,}63\cdot 10^{-18}\,\mathrm{J}$$

[1]) [12] 6.3.

und daraus für die vorgegebene Temperatur

$$\frac{\Delta\varepsilon}{kT} = \frac{1{,}63 \cdot 10^{-18}}{5 \cdot 10^3 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}} = 23{,}6, \qquad e^{-23,6} = 0{,}57 \cdot 10^{-10}.$$

Sofern nicht das Niveau des angeregten Elektronenzustandes nahe dem des Grundterms liegt, bewirkt der Faktor $\exp(-\Delta\varepsilon/kT)$, daß der Einfluß angeregter Zustände auf die thermodynamischen Größen nur sehr gering ist. Wir schätzen daher für Wasserstoff nur die Größenordnung der Korrektur ab und vernachlässigen dabei die Änderung der Oszillationsfrequenz und des Trägheitsmomentes. Damit folgt aus (4)

$$\Delta F \approx -1{,}987 \cdot 5 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 0{,}57 \cdot 10^{-10}\,\text{kcal} \approx -2 \cdot 10^{-6}\,\text{kcal}.$$

### 4.4.6. Spezifische Wärmekapazität des Wasserstoffes bei tiefen Temperaturen

Berechnen Sie die molare Wärmekapazität $C_v$ des Wasserstoffes im Gleichgewichtszustand für $T = 100$ K.

**Lösung**

Wir bestimmen zunächst getrennt die Wärmekapazitäten für Ortho- und für Parawasserstoff. Die Zustandssummen für ein Teilchen lauten nach (4.4.4./3) und (4.4.4./4)

$$Z_g = \frac{1}{\tau}\left(1 + 5\,e^{-\frac{6T_R}{T}} + 9\,e^{-\frac{20T_R}{T}} + \cdots\right), \tag{1}$$

$$Z_u = \frac{1}{\tau}\left(3\,e^{-\frac{2T_R}{T}} + 7\,e^{-\frac{12T_R}{T}} + \cdots\right) \tag{2}$$

mit

$$T_R = \frac{\hbar^2}{2Jk} = 85\,\text{K} \tag{3}$$

nach (4.4.4./5a). Daraus folgt die Wärmekapazität $C_v$ gemäß

$$C_{v\text{Rot}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z_{g,u}}{\partial T^2}\right)_V =$$

$$= -R\,\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \ln Z_{g,u}}{\partial(1/T)}\right). \tag{4}$$

Die letztere Schreibweise ist besonders zweckmäßig, da in (1) und (2) $T$ im Nenner der Exponenten steht.
Wegen des raschen Abfalls der Exponentialfunktion können wir uns bei hinreichend niedrigen Temperaturen in (1) und (2) auf die ersten beiden Summanden beschränken. Damit folgt nach

(4) aus (1)

$$C_{v\mathrm{Rot}}(\text{Para-H}_2) = -R\,\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}}\left(5\,\mathrm{e}^{-\frac{6T_\mathrm{R}}{T}} + \cdots\right)\right] =$$

$$= 180R\left(\frac{T_\mathrm{R}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-\frac{6T_\mathrm{R}}{T}} + \cdots, \tag{5}$$

aus (2)

$$C_{v\mathrm{Rot}}(\text{Ortho-H}_2) = -R\,\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}}\left(\ln 3 - \frac{2T_\mathrm{R}}{T} + \frac{7}{3}\,\mathrm{e}^{-\frac{10T_\mathrm{R}}{T}} + \cdots\right)\right] =$$

$$= R\,\frac{700}{3}\left(\frac{T_\mathrm{R}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-\frac{10T_\mathrm{R}}{T}} + \cdots. \tag{6}$$

Mit den gegebenen Werten erhält man für $T = 100\,\mathrm{K}$

$$C_{v\mathrm{Rot}}(\text{Para-H}_2) = 180\left(\frac{85}{100}\right)^2 \mathrm{e}^{-\frac{6\cdot 85}{100}}\,R = 0{,}793\,R, \tag{5a}$$

$$C_{v\mathrm{Rot}}(\text{Ortho-H}_2) = \frac{700}{3}\left(\frac{85}{100}\right)^2 \mathrm{e}^{-\frac{10\cdot 85}{100}}\,R = 0{,}034\,R. \tag{6a}$$

Die beiden Modifikationen des Wasserstoffes zeigen somit deutliche Unterschiede in ihrer spezifischen Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen. Bei Parawasserstoff sind die Freiheitsgrade der Rotation wesentlich schneller eingeschwungen als bei Orthowasserstoff.
Für die Zusammensetzung im Gleichgewicht ergibt sich nach (4.4.4./6)

$$\frac{N(\text{Ortho-H}_2)}{N(\text{Para-H}_2)} = 3\,\frac{Z_\mathrm{u}}{Z_\mathrm{g}} = 3\,\frac{3\mathrm{e}^{-\frac{2T_\mathrm{R}}{T}}\left(1 + \frac{7}{3}\,\mathrm{e}^{-\frac{10T_\mathrm{R}}{T}} + \cdots\right)}{1 + 5\mathrm{e}^{-\frac{6T_\mathrm{R}}{T}}},$$

in Zahlen

$$\frac{N(\text{Ortho-H}_2)}{N(\text{Para-H}_2)} = 9\,\frac{\mathrm{e}^{-1,7}\left(1 + \frac{7}{3}\,\mathrm{e}^{-8,5}\right)}{1 + 5\mathrm{e}^{-5,1}} = 1{,}60.$$

Als Rotationsbeitrag ergibt sich damit

$$C_{v\mathrm{Rot}} = \frac{1{,}6 \cdot 0{,}034 + 1 \cdot 0{,}793}{2{,}6}\,R = 0{,}326\,R.$$

Die errechneten Werte sind etwas zu groß, da nur die Hauptglieder berücksichtigt wurden. Nach Tafel 10 erhält man $C_v(100\,\mathrm{K}) = 1{,}714\,R$, d. h. für den Rotationsbeitrag $C_{v\mathrm{Rot}} = 0{,}214\,R$.

## 4.4.7. Zustandsgrößen des linearen Moleküls ($CO_2$)

Kohlendioxid besteht aus linearen Molekülen (siehe Bild 60). Das lineare Molekül aus $n$ Atomen hat allgemein drei Freiheitsgrade der Translation, zwei Freiheitsgrade der Rotation, $3n-5$ Frei-

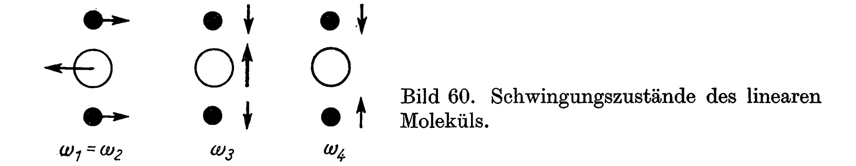



Bild 60. Schwingungszustände des linearen Moleküls.

heitsgrade der Oszillation. Im vorliegenden Fall ist $n = 3$. Für $CO_2$ gelten die folgenden Daten: relative Molekülmasse $M_r = 44{,}01$, Trägheitsmoment $J = 7{,}11 \cdot 10^{-46}$ kg m², Schwingungsfrequenzen: $\omega_1 = \omega_2 = 1{,}256 \cdot 10^{14}\,\mathrm{s}^{-1}$, $\omega_3 = 2{,}61 \cdot 10^{14}\,\mathrm{s}^{-1}$, $\omega_4 = 4{,}59 \cdot 10^{14}\,\mathrm{s}^{-1}$. Stellen Sie die Formel für die Innere Energie $U$ auf. Wie groß ist $C_v$ für $T = 800$ K?

**Lösung**

Die Zustandssumme setzen wir gemäß

$$Z = Z_{\mathrm{Tr}} Z_{\mathrm{Rot}} Z_{\mathrm{os}} \tag{1}$$

aus dem Produkt der Zustandssumme für die Translations-, die Rotations- und die Oszillationsbewegung zusammen. Andere Zustandsfaktoren sind für das vorliegende Problem nicht von Bedeutung. Nach (2.3.1./8) gilt

$$Z_{\mathrm{Tr}} = \left(\frac{\mathrm{e}\,V}{h^3 N} \sqrt{2\pi\mu k T}^3\right)^N, \tag{2}$$

woraus nach (2.3.1./9) für die Freie Energie folgt

$$F_{\mathrm{Tr}} = -kT \ln Z_{\mathrm{Tr}} = -NkT \left[1 + \ln \frac{V(2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}}}{N h^3}\right]. \tag{3}$$

Die Zustandssumme der Rotationsvorgänge beträgt nach (4.4./10), wenn man die Symmetrie bezüglich der Vertauschung beider Sauerstoffatome berücksichtigt,

$$Z_{\mathrm{Rot}} = \left[\frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\,\mathrm{e}^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}}\right]^N \tag{4}$$

mit $\tau = 2$.
Wegen

$$\frac{\hbar^2}{2JkT} = \frac{(1{,}05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 7{,}11 \cdot 10^{-46} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 800} = \frac{T_{\mathrm{R}}}{800\,\mathrm{K}} = \frac{0{,}562}{800} = 7{,}02 \cdot 10^{-4}$$

kann man nach (4.4./13) an Stelle von (4) auch schreiben

$$Z_{\mathrm{Rot}} = \left[\frac{1}{\tau}\,\frac{T}{T_{\mathrm{R}}}\left(1 + \frac{1}{3}\,\frac{T_{\mathrm{R}}}{T} + \cdots\right)\right]^{N}. \tag{5}$$

Für die Freie Energie ergibt sich damit

$$F_{\mathrm{Rot}} = -NkT\left(\ln\frac{T}{\tau T_{\mathrm{R}}} + \frac{1}{3}\,\frac{T_{\mathrm{R}}}{T} + \cdots\right). \tag{6}$$

Die Zustandssumme der Oszillation wird nach (4.4./8) gleich

$$Z_{\mathrm{os}} = \left(\prod_{i=1}^{3n-5}\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}}\right)^{N}. \tag{7}$$

Als Beitrag zur Freien Energie erhält man daraus, wenn man

$$T_i = \frac{\hbar\omega_i}{k} \tag{8}$$

setzt,

$$F_{\mathrm{os}} = -kT\ln Z_{\mathrm{os}} = NkT\sum_{i=1}^{3n-5}\left[\frac{1}{2}\,\frac{T_i}{T} + \ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_i}{T}}\right)\right]. \tag{9}$$

Für die Beiträge zur Inneren Energie folgt gemäß

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{2.3./16}$$

aus (3), (6), (9), wenn man $N = N_{\mathrm{A}}$ setzt,

$$U_{\mathrm{Tr}} = \frac{3}{2}RT \quad (10), \qquad U_{\mathrm{Rot}} = RT\left(1 - \frac{1}{3}\,\frac{T_{\mathrm{R}}}{T} - \cdots\right), \tag{11}$$

$$U_{\mathrm{os}} = R\sum_{i=1}^{4}\left(\frac{1}{2}T_i + \frac{T_i\,\mathrm{e}^{-\frac{T_i}{T}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_i}{T}}}\right). \tag{12}$$

Hieraus ergibt sich

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R + R(1 - \cdots) + R\sum_{i=1}^{4}\left(\frac{T_i}{T}\right)^2\frac{\mathrm{e}^{-\frac{T_i}{T}}}{\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_i}{T}}\right)^2}. \tag{13}$$

Die im Rotationsanteil vernachlässigten Größen ... liegen unterhalb der Größenordnung $(T_{\mathrm{Rot}}/T)^2$, sind also für die betrachteten Temperaturen kleiner als $10^{-6}$.

Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhält man aus (8)

$$T_{1,2} = \frac{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 1{,}256 \cdot 10^{14}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}}\,\mathrm{K} = 956\,\mathrm{K}, \quad T_3 = 1990\,\mathrm{K},\ T_4 = 3490\,\mathrm{K}.$$

Aus (13) folgt

$$C_v = R\left(\frac{3}{2} + 1 + 2 \cdot 0{,}89 + 0{,}61 + 0{,}25\right) = 5{,}14\,R.$$

Der genaue Meßwert nach Tafel 10 beträgt $C_v = 5{,}186\,R$. Die Abweichung liegt unter 1%. Sie ist auf die Anharmonizität der Schwingung, die Anregung höherer Energieniveaus sowie auf die Eigenschaften des realen Gases zurückzuführen.

### 4.4.8. Zustandsgrößen des mehratomigen Moleküls

$NH_3$ hat die Trägheitsmomente $J_\zeta = 4{,}4 \cdot 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^{-2}}$, $J_\eta = J_\xi = 2{,}8 \cdot 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^{-2}}$, wie aus spektroskopischen Messungen folgt.
Die Kreisfrequenzen für die Oszillationen betragen $\omega_1 = \omega_2 = 1{,}76 \cdot 10^{14}\,\mathrm{s^{-1}}$, $\omega_3 = \omega_4 = 3{,}08 \times \times 10^{14}\,\mathrm{s^{-1}}$, $\omega_5 = \omega_6 = 6{,}28 \cdot 10^{14}\,\mathrm{s^{-1}}$. Berechnen Sie die molare Wärmekapazität bei 400 K.

#### Lösung

Die Translation liefert nur zur molaren Wärmekapazität den Beitrag 3/2 $R$. Für den Rotationsbeitrag entnehmen wir aus

$$T \gg T_{\mathrm{R}\eta} = \frac{\hbar^2}{2J_\eta k} = \frac{(1{,}05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 2{,}8 \cdot 10^{-47} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}}\,\mathrm{K} = 14{,}3\,\mathrm{K} > T_{\mathrm{R}\xi}, \tag{1}$$

daß die Rotationsfreiheitsgrade bei 400 K vollständig angeregt sind. Wir können daher als Rotationsbeitrag ebenfalls den Summanden 3/2 $R$ setzen. Der Oszillationsbeitrag folgt aus (4.4./19) analog (4.4.6./4):

$$C_{v\mathrm{os}} = -N_A k \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{os}}^{(1)}}{\partial(1/T)}\right] =$$

$$= -R \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial}{\partial(1/T)} \sum_{i=1}^{6} \ln \frac{\exp(-\hbar\omega_i/2kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega_i/kT)}\right]. \tag{2}$$

Wegen

$$\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}} = \exp\left(-\frac{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 1{,}76 \cdot 10^{14}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 400}\right) = \mathrm{e}^{-3{,}36} = 0{,}035 \ll 1$$

können wir näherungsweise schreiben

$$C_{v\mathrm{os}} = R \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^{6} \frac{\hbar\omega_i}{k}\left(\frac{1}{2} + \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}\right) = R \sum_{i=1}^{6} \left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right)^2 \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}. \tag{3}$$

Daraus folgt

$$C_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + 2 \cdot 0{,}39\,R + 2 \cdot 0{,}098\,R + 0{,}001\,R + 0{,}001\,R = 3{,}98\,R.$$

# A

## Aufgaben

A 4.4.1. Die Grundschwingung der Stickstoffatome erfolgt mit der Kreisfrequenz $\omega_0 = 4{,}45 \times \times 10^{14}\,s^{-1}$. Berechnen Sie den Oszillationsanteil der molaren Wärmekapazität für $T = 500$ K.

A 4.4.2. Bestimmen Sie, für welche Temperatur der Oszillationsfreiheitsgrad des Sauerstoffes voll eingeschwungen ist. Die Schwingung erfolgt mit der Kreisfrequenz $\omega_0 = 2{,}98 \times \times 10^{14}\,s^{-1}$.

A 4.4.3. Bestimmen Sie nach Bild 59 den Beitrag der Oszillation zur molaren Wärmekapazität für $Cl_2$, $Br_2$, $J_2$ bei $T = 500$ K. Die Kreisfrequenzen der Oszillation betragen $1{,}06 \cdot 10^{14}$ Hz, $0{,}61 \cdot 10^{14}$ Hz, $0{,}40 \cdot 10^{14}$ Hz.

A 4.4.4. Bestimmen Sie den Rotations- und den Oszillationsanteil der molaren Wärmekapazität von $O_2$ bei 300 K. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Meßwert nach Tafel 10. ($\omega_0 = 2{,}98 \cdot 10^{14}\,s^{-1}$, $J_{O_2} = 1{,}91 \cdot 10^{-46}$ kg m$^2$)

A 4.4.5. Bestimmen Sie die Korrektur des Oszillationsanteiles der molaren Wärmekapazität für Wasserstoff bei $T = 3000$ K infolge der Anharmonizität. ($\omega_0 = 8{,}28 \cdot 10^{14}\,s^{-1}$, $x = 0{,}027$)

A 4.4.6. Untersuchen Sie, bei welchen Temperaturen für Stickstoff der Rotationsanteil der Zustandsgrößen in den klassischen Wert übergeht. ($J_{N_2} = 1{,}38 \cdot 10^{-46}$ kg m$^2$)

A 4.4.7. Berechnen Sie für Chlorwasserstoff den Rotationsanteil der Inneren Energie in dritter Näherung für $T = 20$ K, bezogen auf 1 kmol. ($J = 2{,}60 \cdot 10^{-47}$ kg m$^2$)

A 4.4.8. Bestimmen Sie den Rotationsbeitrag der Wärmekapazität für gasförmigen Sauerstoff der Temperatur 1 K.

A 4.4.9. Wie groß ist für Chlorwasserstoff der Rotationsanteil der spezifischen Wärmekapazität in dritter Näherung bei $T = 20$ K?

A 4.4.10. Berechnen Sie das Maximum des Rotationsanteiles der spezifischen Wärmekapazität. Für welche Temperatur wird dieses bei HCl und bei $H_2$ angenommen? ($J_{HCl} = = 2{,}60 \cdot 10^{-47}$ kg m$^2$, $J_{H_2} = 0{,}47 \cdot 10^{-47}$ kg m$^2$)

A 4.4.11. Berechnen Sie den Rotationsbeitrag der Wärmekapazität für Ortho- und für Parawasserstoff bei $T = 150$ K.

A 4.4.12. Wie groß ist im Gleichgewichtszustand der Anteil der Ortho- und der Paramoleküle für Wasserstoff bei $T = 150$ K?

A 4.4.13. Berechnen Sie für Deuterium den Anteil der Ortho- und der Paramoleküle im Gleichgewichtszustand bei $T = 300$ K.

A 4.4.14. Wie groß ist für Sauerstoff der Beitrag des ersten angeregten Elektronenzustandes zur Wärmekapazität bei 3000 K? Der Grundzustand ist dreifach, der erste angeregte Zustand zweifach entartet. Die Anregungsenergie beträgt 1,0 eV. Die Änderung der Oszillationsfrequenz und des Trägheitsmomentes ist zu vernachlässigen.

A 4.4.15. Bestimmen Sie die Wärmekapazität des Wasserdampfes bei 100 °C. Die Oszillationsfrequenzen betragen $\omega_1 = 3{,}01 \cdot 10^{14}\,s^{-1}$, $\omega_2 = 6{,}78 \cdot 10^{14}\,s^{-1}$, $\omega_3 = 7{,}03 \cdot 10^{14}\,s^{-1}$. Für die Rotation kann der klassische Beitrag angenommen werden.

A 4.4.16. Bestimmen Sie die Zustandssumme für Methan $CH_4$ bei $T = 300$ K. Der Kernspin des Wasserstoffatoms ist $n_s = 1/2$, der des Kohlenstoffatoms gleich Null.

A 4.4.17.* Bestimmen Sie den Symmetriefaktor $\tau$ und den Aufspaltungsfaktor $g$ für $CH_4$, $CH_3D$, $CH_2D_2$, $CHD_3$, $CD_4$.

## 4.5. Das Verhalten der Zustandsfunktionen am absoluten Nullpunkt — Nernst-Plancksches Theorem

### E Einführung

In der klassischen Thermodynamik bleibt die absolute Größe der Entropie $S$ unbestimmt. Infolgedessen sind Freie Energie $F = U - TS$ und Freie Enthalpie $G = U - TS + PV$ nur bis auf eine lineare Funktion der Temperatur festgelegt. Für die wärmetechnischen Rechnungen der klassischen Physik ist diese Einschränkung unwesentlich (vgl. 2.3.1.), man hat lediglich zu beachten, daß ein einmal angenommener Grundwert der Entropie bei allen Zustandsänderungen des Systems beibehalten wird. Bei Untersuchungen über das chemische Gleichgewicht kommt dagegen gerade der Frage des **Entropiewertes am absoluten Nullpunkt** entscheidende Bedeutung zu. Sie kann nur auf der Grundlage der diskreten Zustände eines Quantensystems gelöst werden.

Die Innere Energie eines Körpers ist durch

$$U(T) = \int_0^T C(T)\,\mathrm{d}T + U_0 \tag{1}$$

bestimmt. Wegen $C \geqq 0$ ist sie eine mit wachsender Temperatur niemals abnehmende Größe, wenn die äußeren Bedingungen ungeändert bleiben (z. B. konstanter Druck oder konstantes Volumen). Im Grenzfall der kleinstmöglichen Temperatur $T = 0$ muß daher der Quantenzustand kleinster Energie $U = U_0$ (Grundzustand) angenommen werden. Setzt man voraus, daß am absoluten Nullpunkt keine Entartung auftritt, so ist das statistische Gewicht eines Systems am absoluten Nullpunkt gleich eins. Daher folgt für die Entropie

$$\boxed{\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0} k \cdot \ln W = 0}\,. \tag{2}$$

Am absoluten Nullpunkt hat die Entropie eines einheitlichen Körpers den Wert Null **(Nernst-Plancksches Theorem).**

Bei **Mischkörpern** tritt infolge der Vermischung ein zusätzlicher Entropiesummand auf; für Mischungen gilt daher das NERNSTsche Theorem nicht. Die Entropie kann nach (2.3./29) und (2.3./30) sowohl als Funktion $S = S(T, V)$ der Temperatur und des Volumens als auch als Funktion $S = S(T, P)$ der Temperatur und des Druckes aufgefaßt werden. Andererseits gilt das NERNSTsche Theorem unabhängig von speziellen Werten des Druckes und des Volumens. Man hat daher (2) zu präzisieren in

$$\lim_{T\to 0} S(T, V) = 0, \qquad \lim_{T\to 0} S(T, P) = 0. \tag{3}$$

Aus dieser für den absoluten Nullpunkt bestehenden Unabhängigkeit der Entropie von Druck und Volumen folgt

$$\lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0, \qquad \lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0. \tag{4}$$

Für die molaren Wärmekapazitäten bestehen die Beziehungen

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right)_V \quad \text{und} \quad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right)_P . \qquad (5)$$

Im Falle $T \to 0$ gilt $\ln T \to -\infty$, dagegen nach (2) $S \to 0$. Damit erhält man

$$\boxed{\lim_{T\to 0} C_v = 0, \qquad \lim_{T\to 0} C_p = 0} . \qquad (6)$$

Nimmt die Temperatur gegen den absoluten Nullpunkt ab, so fallen auch die Wärmekapazitäten $C_p$ und $C_v$ auf Null ab.
Das NERNST-PLANCKsche Theorem hat zur Folge, daß der Nullpunkt exakt nicht erreicht werden kann (vgl. Problem 4.5.2.). Diese Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes darf jedoch nicht als äquivalente Formulierung des NERNSTschen Satzes angesehen werden. Nur wenn die Wärmekapazitäten entsprechend der Erfahrung mindestens wie $T^3$ gegen Null abfallen, läßt sich aus der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes das Verschwinden der Entropie für $T = 0$ nachweisen.
Nach der statistischen Deutung bedeutet $S = 0$ den höchsten Ordnungsgrad. Über die Zeitdauer bis zur Einstellung dieses Gleichgewichtszustandes wird jedoch nichts ausgesagt. Wegen der „Einfrierung“ der Freiheitsgrade können für $T \to 0$ daher unendlich große Zeiten bis zur Einstellung des Gleichgewichtes vergehen. Diese Aussagen gelten als Grenzgesetze.

**Beispiel 28**

**Gläser** stellen einen Zustand des Nichtgleichgewichtes dar. Der kristalline Zustand besitzt einen höheren Ordnungsgrad und daher eine geringere Entropie. Trotzdem erfolgt in meßbaren Zeiten keine Umwandlung. Im Gegensatz dazu verhindert das PAULI-Prinzip (vgl. 4.1.) bei Fermionen ein Abfallen sämtlicher Teilchen auf die Entropie Null. Elektronen stellen sich daher am absoluten Nullpunkt in endlicher Zeit entsprechend den Gleichgewichtsforderungen ein, was insbesondere für Fragen der Magnetisierung von Bedeutung ist.



## Probleme

### 4.5.1. Zustandsgrößen am absoluten Nullpunkt

Nach der PLANCKschen Hypothese über das Verhalten am absoluten Nullpunkt bestehen zwischen der Inneren Energie $U$ und der Freien Energie $F$ für sämtliche Werte des Druckes $P$ und des Volumens $V$ die Grenzwertbeziehungen

$$\lim_{T\to 0} F(T) = \lim_{T\to 0} U(T), \qquad (1)$$

$$\lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0} \frac{\mathrm{d}U(T)}{\mathrm{d}T} . \qquad (2)$$

Berechnen Sie daraus für den absoluten Nullpunkt $T = 0$ die Entropie $S$, den isobaren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha$, den isochoren Druckkoeffizienten $\beta$ und die Differenz $C_p - C_v$ zwischen den molaren Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen.

**Lösung**

Nach (2.3./16) besteht für die Freie Energie die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{F - U}{T}. \tag{3}$$

Am absoluten Nullpunkt werden hierin sowohl wegen (1) der Zähler als auch der Nenner gleich Null. Wir differenzieren daher entsprechend der Regel von L'HOSPITAL Zähler und Nenner, womit folgt

$$\lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{4}$$

Nach (2) verschwindet dieser Ausdruck. Es ergibt sich daher wegen (2.3./15) für den absoluten Nullpunkt

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = 0. \tag{5}$$

Diese Beziehung gilt für sämtliche Werte des Druckes und der Temperatur. Daher ist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T=0} = 0. \tag{6}$$

Der isobare Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ und der isochore Druckkoeffizient $\beta$ sind nach (3.1.4./1) und (3.1.4./2) durch

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (7), \qquad \beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{8}$$

definiert. Nach (2.3./24) bestehen die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \tag{9}$$

Am absoluten Nullpunkt verschwinden diese Größen gemäß (6). Somit erhalten wir

$$\boxed{\lim_{T\to 0} \alpha = 0, \qquad \lim_{T\to 0} \beta = 0}. \tag{10}$$

Isothermer Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ und isochorer Druckkoeffizient $\beta$ verschwinden am absoluten Nullpunkt.

Als Differenz $C_p - C_v$ zwischen den Wärmekapazitäten folgt nach (2.2.4/16)

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha\beta\, PVT. \quad (11)$$

Die Differenz $C_p - C_v$ geht wegen $\alpha \to 0$, $\beta \to 0$ stärker als $T$ gegen Null.

### 4.5.2. Abkühlung auf tiefste Temperaturen durch Entmagnetisieren — Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

Die kurzzeitige Entmagnetisierung bewirkt in einer paramagnetischen Substanz, daß die Temperatur herabgesetzt wird. Führt man im Wechsel nacheinander eine adiabatische Entmagnetisierung und darauf eine isotherme Magnetisierung durch (vgl. Bild 61), so lassen sich Temperaturen erreichen, die nur um tausendstel Kelvin über dem absoluten Nullpunkt liegen. Berechnen Sie die Abkühlung durch adiabatische Entmagnetisierung von Eisenammoniumalaun, wenn die Anfangstemperatur 1,0 K beträgt. Das Magnetfeld verändere sich von $10^6$ A m$^{-1}$ auf Null. Untersuchen Sie die Möglichkeit, nach diesem Verfahren den absoluten Nullpunkt zu erreichen. Die molare Wärmekapazität ist bei konstanter Magnetisierung durch

$$C_{\mathfrak{M}} = C_{\mathfrak{J}} = \frac{\beta}{T^2} \qquad \text{mit} \qquad \beta = 0{,}029 \text{ kcal K kmol}^{-1} \quad (1)$$

zu nähern. Für die **magnetische Polarisation** $\mathfrak{J}$, die auf ein Kilomol bezogen wird, gilt bei tiefen Temperaturen das **Curie-Langevinsche Gesetz**

$$\mathfrak{J} = \frac{C\mathfrak{H}}{T} \qquad \text{mit} \qquad C = 3{,}49 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ K kmol}^{-1}. \quad (2)$$

Zwischen den magnetischen Größen bestehen die folgenden Beziehungen: In

$$\mathfrak{B} = \mu\mathfrak{H} = \mu_0\mathfrak{H} + \mathfrak{M} \quad (3)$$

gibt

$$\mathfrak{M} = \mu_0\varkappa\mathfrak{H} \quad (4)$$

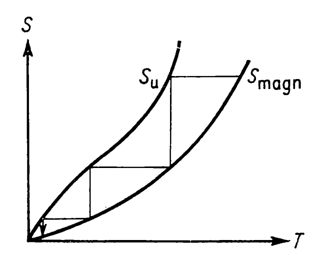



Bild 61. Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. Das $T, S$-Diagramm zeigt den Abkühlungsprozeß aus adiabatischer Entmagnetisierung (horizontale Linie) und isothermer Magnetisierung (vertikale Linie). Im ungeordneten, entmagnetisierten Zustand ist die Entropie größer als im geordneten magnetisierten Zustand. Die Kurve $S_u$ liegt daher oberhalb der Kurve $S_{magn}$. Nach dem NERNSTschen Satz schneiden sich beide Kurven im absoluten Nullpunkt.

die **Magnetisierung**, bezogen auf einen Kubikmeter an; $\varkappa$ bezeichnet die **Suszeptibilität**. Als magnetische Polarisation definiert man

$$\boxed{\mathfrak{J} = \chi \mathfrak{H}} \quad \text{mit} \quad \boxed{\chi = \frac{M_r}{\varrho} \varkappa} \tag{5}$$

($M_r$ relative Molekülmasse, $\varrho$ Massendichte). $B$ wird in $\mathrm{V\,s\,m^{-2}}$, $H$ in $\mathrm{A\,m^{-1}}$ gemessen.

**Lösung**

Einem Körper wird bei Änderung seiner Magnetisierung je Kilomol die Energie

$$\mathrm{d}W_{\mathfrak{M}} = \mathfrak{B} \cdot \mathrm{d}\mathfrak{J} = B\,\mathrm{d}J \tag{6}$$

zugeführt. Die Vektoren $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{J}$ werden im folgenden als gleichgerichtet vorausgesetzt. Wird dem System außer der magnetischen auch noch Wärmeenergie $\delta Q$ zugeführt, so ergibt sich für die Änderung der Inneren Energie

$$\boxed{\mathrm{d}U = \delta Q + B\,\mathrm{d}J}\,. \tag{7}$$

Aus dem Vergleich mit dem I. Hauptsatz

$$\mathrm{d}U = \delta Q - P\,\mathrm{d}V$$

erhalten wir, daß die in 2.3. und 2.2. entwickelten Formeln auf Magnetisierungseffekte angewandt werden können, wenn gemäß

$$\boxed{V \to J, \quad P \to -B} \tag{8}$$

das Volumen durch die magnetische Polarisation, der Druck durch den negativen Wert der magnetischen Flußdichte ersetzt wird. Nach dem I. Hauptsatz schreiben wir

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}(\mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V) = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + P\,\mathrm{d}V\right]. \tag{9}$$

Daraus ergibt sich nach (8)

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_J \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial J}\right)_T \mathrm{d}J - B\,\mathrm{d}J\right]. \tag{10}$$

Nach (2.3./15) und (2.3./24) gilt auf Grund von $U = F - TS$ die Beziehung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{P}{T}\right)}{\partial T}\right]_V. \tag{11}$$

Mittels (8) folgt daraus

$$\left(\frac{\partial U}{\partial J}\right)_T = -T^2 \left[\frac{\partial\left(\frac{B}{T}\right)}{\partial T}\right]_J . \tag{12}$$

Bei einem adiabatischen Prozeß ist in (10) d$S$ gleich Null. Den ersten Summanden in der eckigen Klammer (10) können wir durch $C_{\mathfrak{J}}\mathrm{d}T$ ersetzen, wobei $C_{\mathfrak{J}}$ die Wärmekapazität bei konstanter magnetischer Polarisation angibt. Somit erhalten wir aus (10) und (12)

$$C_{\mathfrak{J}}\,\mathrm{d}T - T^2 \left[\frac{\partial\left(\frac{B}{T}\right)}{\partial T}\right]_J \mathrm{d}J - B\mathrm{d}J = 0. \tag{13}$$

Das Differential der magnetischen Polarisation schreiben wir

$$\mathrm{d}J = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_B \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial J}{\partial B}\right)_T \mathrm{d}B. \tag{14}$$

14) setzen wir in (13) ein. Das liefert für die Temperaturänderung d$T$

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_J \left(\frac{\partial J}{\partial B}\right)_T \mathrm{d}B}{C_{\mathfrak{J}} - T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_J \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_B} . \tag{15}$$

Damit erhalten wir aus (1), (2) und (3)

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\mathfrak{J}} = \frac{\mu_0 J}{C}, \qquad \left(\frac{\partial J}{\partial B}\right)_T = \frac{C}{\mu_0 T}, \qquad \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_B = -\frac{J}{T}.$$

Diese Größen können wir in (15) einsetzen und integrieren:

$$\int\limits_{T_A}^{T_B} \frac{\mathrm{d}T}{T} = \int\limits_{H}^{0} \frac{CH\,\mathrm{d}H}{\frac{\beta}{\mu_0} + CH^2} = \frac{1}{2}\int\limits_{CH^2}^{0} \frac{\mathrm{d}(CH^2)}{\frac{\beta}{\mu_0} + CH^2}. \tag{16}$$

In (16) bezeichnet $T_A$ die Temperatur mit Feld, $T_B$ die Temperatur ohne Feld. Ausgewertet ergibt sich

$$\boxed{\frac{T_B}{T_A} = \sqrt{\frac{\beta}{\beta + \mu_0 CH^2}}} . \tag{17}$$

Zahlen eingesetzt, folgt

$$\frac{T_B}{1{,}0\ \mathrm{K}} = \sqrt{\frac{0{,}029 \cdot 4{,}19 \cdot 10^3}{0{,}023 \cdot 4{,}19 \cdot 10^3 + 1{,}256 \cdot 10^{-6} \cdot 3{,}49 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{12}}} =$$

$$= 0{,}466 \quad \text{bzw.} \quad T_B = 0{,}47\ \mathrm{K}.$$

Bei der adiabatischen Abkühlung verbleibt man auf einer Kurve konstanter Entropie. Diese errechnet sich aus

$$S = S(J,T) = S(J,0) + \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_J \mathrm{d}T \tag{18}$$

für $J = 0$. Nach dem NERNSTschen Theorem ist $S(J, 0) = 0$. Mit zunehmender Temperatur wächst die Entropie. Es gilt also nach (18) $S(0, T) > 0$. Isotherme Magnetisierung verringert zwar die Entropie. Sie bleibt jedoch größer als Null. Adiabatische Entmagnetisierung verringert die Temperatur, doch bleibt die Entropie konstant. Man kann sich also dem absoluten Nullpunkt prinzipiell beliebig nähern, ihn jedoch exakt nicht erreichen. In gleicher Weise verläuft der Beweis bei Anwendung anderer physikalischer Verfahren.

## 4.5.3. Verhalten eines Quantengases

Stellen Sie unter Berücksichtigung des NERNSTschen Satzes die Formel für die Entropie des einatomigen Gases bei hoher Temperatur auf und untersuchen Sie das Verhalten des Gases am absoluten Nullpunkt.

### Lösung

Der NERNSTsche Satz gilt auch für einheitliche Gase. Wir bestimmen zunächst das Verhalten des Gases in der Nähe des absoluten Nullpunktes. Es besteht aus Fermionen oder Bosonen.
Für Bosonen ist nach 4.3.6. das Chemische Potential $\mu_c$ und damit der LAGRANGEsche Multiplikator $\alpha$ gleich Null. Man erhält daher aus (4.3./17) und (4.3./14) für alle Werte $T$, bei denen $\mu_c = 0$ bzw. $\alpha = 0$ gilt,

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{20\sqrt{2}\,\pi g\, V \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{3h^3 T} \int_0^\infty \frac{t^{\frac{3}{2}}\,\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^t - 1}. \tag{1}$$

Das rechts stehende Integral hat einen endlichen Wert. Für $T \to 0$ folgt daher $S \to 0$.
Für Fermionen geht man wie im Problem 4.3.1. vor. Reihenentwicklung liefert für die Freie Energie $F$ und für die Innere Energie $U$ gemäß (4.3.1./7) und (4.3.1./10) Formeln der Art

$$F = C_1 - C_2 T^2, \quad U = C_1 + C_2 T^2. \tag{2}$$

Damit folgt

$$S = \frac{U - F}{T} = 2C_2 T \quad \text{bzw.} \quad \lim_{T \to 0} S = 0. \tag{3}$$

Das NERNSTsche Theorem ist also sowohl für **Bosonen** als auch für **Fermionen** erfüllt. Dagegen gilt für das **ideale Gas** das Theorem nicht. Nach 4.1.3. gehen jedoch für hohe Temperaturen BOSE-EINSTEIN- und FERMI-DIRAC-Statistik in die klassische BOLTZMANN-Statistik über. Da jedes Gas bei hinreichend tiefen Temperaturen entweder zu einem Bosonen- oder zu einem Fermionengas entartet, gilt somit für jedes Gas, daß im Grenzfall $T = 0$ die Entropie den Wert $S = 0$ besitzt.

Der **Lagrangesche Multiplikator** $\alpha$ eines Gases bei hoher Temperatur folgt nach (4.1.3./11):

$$\alpha = \ln \frac{g V (2\pi \mu k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3 N}. \tag{4}$$

Als Freie Energie erhält man aus (4.3./14)

$$F = -\frac{8\sqrt{2}\, \pi g V \mu^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{3h^3} \int\limits_0^\infty \frac{t^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha+t} \mp 1}\, dt - \alpha N kT. \tag{5}$$

Wir nehmen so hohe Temperaturen an, daß $e^\alpha \gg 1$ gilt und daher im Nenner der Summand $\mp 1$ vernachlässigt werden kann. Für den Integranden in (5) folgt damit

$$\int \frac{t^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha+t}}\, dt = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\, e^{-\alpha}. \tag{6}$$

(4) und (6) eingesetzt in (5), ergibt

$$F = -NkT \left[ \ln \frac{g V (2\pi \mu k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3 N} + 1 \right]. \tag{7}$$

Diese Formel stimmt mit (2.3.1./9.) überein, wenn man $g = 1$ setzt, also entsprechend der klassischen Physik den Kernspin nicht berücksichtigt. Für die Entropie des einatomigen Gases erhält man

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = kN \left[ \ln \frac{V}{N} \frac{g (2\pi \mu k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2} \right] \tag{8}$$

in Übereinstimmung mit (2.3.1./10).
Abgesehen von der Korrektur durch den Kernspin erfordert also das NERNSTsche Theorem keine Abänderung der für ideale Gase in Abschn. 2. abgeleiteten Formeln.

### 4.5.4.* Zahl der Wellen in einem Körper nach Rayleigh und Jeans

Wie groß ist die Zahl möglicher Transversalwellen mit Frequenzen im Intervall $\nu = 5 \cdot 10^{14}$ Hz bis $\nu + d\nu = 5{,}1 \cdot 10^{14}$ Hz in einem durchsichtigen Körper mit dem Volumen $V = 1\ \text{cm}^3$ und der Brechzahl $n = 1{,}5$?

**Lösung**

Wie sich allgemein beweisen läßt, ist die Wellenzahl von der Form des Körpers unabhängig. Zur einfacheren Rechnung nehmen wir daher als Ausbreitungsmedium einen Würfel der Kantenlänge $a$ an. Die Würfelkanten wählen wir als Achsenrichtungen eines $x, y, z$-Koordinatensystems.
In dem betrachteten Körper bilden sich durch Überlagerung der einfallenden und der reflektierten Wellen stehende Wellen aus. Es können je nach Art der betrachteten Schwingung nur solche

stehenden Wellen existieren, die an den begrenzenden Wänden Wellenknoten oder -bäuche besitzen (z. B. Knoten beim $\mathfrak{E}$-Feld im idealen Leiter oder bei den Schwingungen eines an der Wand befestigten Seiles, dagegen Bäuche bei den longitudinalen $H$-Komponenten in einem Hohlleiter). Der Abstand zwischen zwei benachbarten Knoten oder Bäuchen ist $\frac{\lambda}{2}$ (Halbwelle). Für die parallel zu einer Begrenzungsfläche laufenden Wellenfronten ergibt sich daher die Bedingungsgleichung

$$a = m\,\frac{\lambda}{2}. \tag{1}$$

Von den Wellen mit beliebig im Raum stehenden Wellenfronten greifen wir eine heraus, deren Normale durch

$$\mathfrak{n} = \cos\alpha\,\mathfrak{i} + \cos\beta\,\mathfrak{j} + \cos\gamma\,\mathfrak{k} \tag{2}$$

festgelegt ist. In Richtung dieser Wellennormalen betrachten wir eine Wegstrecke der Länge 1. Sie enthält $\frac{2}{\lambda}$ Halbwellen. Projiziert man diese Wegstrecke auf die $x$-Achse, so erhält man einen Abschnitt der Länge $\frac{1}{\cos\alpha}$, auf dem $\frac{2}{\lambda}$ Halbwellen verteilt sind (siehe Bild 62). Über die

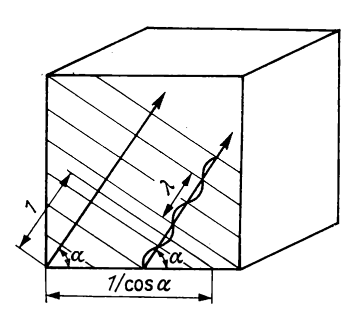



Bild 62. Wellen in einem abgeschlossenen Körper.

Länge 1 enthält daher die $x$-Achse $\frac{2\cos\alpha}{\lambda}$ Halbwellen der betrachteten Schwingung. Die gleichen Überlegungen gelten für die anderen beiden Achsen. Aus dem Verhalten stehender Wellen an den Grenzflächen folgen damit die Bedingungsgleichungen

$$a\cos\alpha = n_x\frac{\lambda}{2},\quad a\cos\beta = n_y\frac{\lambda}{2},\quad a\cos\gamma = n_z\frac{\lambda}{2}\quad (n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \ldots). \tag{3}$$

Hieraus erhält man

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 = \frac{\lambda^2}{4a^2}\,(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) =$$

$$= \frac{u^2}{4a^2\nu^2}\,(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \tag{4}$$

$u$ bezeichnet die Phasengeschwindigkeit.

Gleichung (4) kann man als Darstellung einer Kugel mit dem Radius $\frac{2a\nu}{u}$ im $n_x, n_y, n_z$-Raum auffassen. Die Zahl möglicher stehender Wellen des Frequenzbereiches $\nu \cdots \nu + \mathrm{d}\nu$, d. h. die Zahl möglicher Werte $n_x, n_y, n_z$, ist nach dieser Anschauung gleich der Zahl der Gitterpunkte im Oktanten einer Kugelschale mit dem Krümmungsradius $\frac{2a\nu}{u}$ und der Dicke $\frac{2a\,\mathrm{d}\nu}{u}$ (vgl. Bild 63). Für große Werte $\frac{2}{\lambda}$ ist diese Zahl gleich dem Volumen des Kugelschalenoktanten

$$\frac{4\pi}{8}\left(\frac{2a\nu}{u}\right)^2 \frac{2a\,\mathrm{d}\nu}{u} = 4\pi V \frac{\nu^2\,\mathrm{d}\nu}{u^3}. \tag{5}$$

$V = a^3$ bezeichnet dabei das Volumen des betrachteten Körpers.
Die Größe (5) gilt für die Schwingungen in einer Polarisationsrichtung, z. B. für Longitudinalwellen oder für eine spezielle Schwingungsrichtung der Transversalwellen. Da Transversalwellen

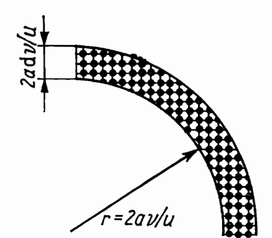


Bild 63. Gitterpunkte.

in zwei senkrecht zueinander stehende Polarisationsrichtungen zerlegt werden können und die Ausbreitungsgeschwindigkeit für Transversal- und für Longitudinalwellen unterschiedlich ist, hat man somit für die Zahl möglicher Wellen in einem Medium mit dem Volumen $V$ zu schreiben

$$f(\nu)\,\mathrm{d}\nu = 4\pi\, V \nu^2 \left(\frac{2}{u_{\mathrm{T}}^3} + \frac{1}{u_{\mathrm{L}}^3}\right) \mathrm{d}\nu. \tag{6}$$

$u_{\mathrm{T}} = u_{\mathrm{T}}(\nu)$ bzw. $u_{\mathrm{L}} = u_{\mathrm{L}}(\nu)$ bezeichnen dabei die Phasengeschwindigkeiten der Transversal- bzw. der Longitudinalwellen.
Im angegebenen Spezialfall ist $u_{\mathrm{T}} = u/n = 3 \cdot 10^8\ \mathrm{ms}^{-1}/1{,}5$. Damit folgt als Zahl möglicher Transversalwellen im Frequenzbereich zwischen $5 \cdot 10^{14}$ Hz und $5{,}1 \cdot 10^{14}$ Hz für einen Körper des Volumens $V = 10^{-6}\ \mathrm{m}^3$

$$f(\nu)\,\mathrm{d}\nu = 4\pi \cdot 10^{-6} \cdot (5 \cdot 10^{14})^2 \cdot \frac{2}{(2 \cdot 10^8)^3} \cdot 0{,}1 \cdot 10^{14} = 7{,}85 \cdot 10^{12}.$$

## 4.5.5.* Debyesche Theorie der spezifischen Wärmekapazität fester Körper

Berechnen Sie die molare Wärmekapazität des Bleies für $T = 300$ K sowie des Aluminiums für $T = 50$ K. Die DEBYEsche oder charakteristische Temperatur des Aluminiums beträgt $T_{\mathrm{D}} = 400$ K, die des Bleies 90 K.

**Lösung**

Ein fester kristalliner Körper, der aus $N$ Bausteinen besteht, bildet ein System gekoppelter Oszillatoren. Jedes Atom eines Kristalls kann nach drei zueinander senkrechten Richtungen Schwingungen ausführen. Im festen Körper sind daher $3N$ Oszillatoren möglich. Dementsprechend wurde von DEBYE (1912) für die **Gesamtzahl der Wellen** je Kilomol eines festen Körpers der Wert $3N_A$ festgelegt.
Weiter wurde von DEBYE angenommen, daß in einem festen Körper alle auf Grund der Randbedingungen möglichen Wellen bis zu einer **Grenzfrequenz** $\nu_g$ auftreten. Nach dem Ergebnis (4.5.4./6) der Rechnung über die Gesamtzahl stehender Wellen folgt somit aus den DEBYEschen Festsetzungen

$$4\pi\, V_m \left(\frac{1}{u_L{}^3} + \frac{2}{u_T{}^3}\right) \int\limits_0^{\nu_g} \nu^2\, d\nu = 3N_A. \tag{1}$$

$V_m$ gibt das molare Volumen des Festkörpers an. Durch Auflösen nach der Grenzfrequenz $\nu_g$ erhält man

$$\nu_g = \sqrt[3]{\frac{3N_A}{4\pi\, V_m \left(\frac{2}{u_T{}^3} + \frac{1}{u_L{}^3}\right)}} = \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V \left(\frac{2}{u_T{}^3} + \frac{1}{u_L{}^3}\right)}}. \tag{2}$$

Aus der Auffassung des kristallinen Festkörpers als System von Oszillatoren folgen seine Zustandssumme und seine Zustandsfunktionen. Zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität gehen wir am einfachsten von der Formel für die Innere Energie eines Oszillators entsprechend (4.4.1./4) aus:

$$\varepsilon_{os} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{3}$$

Die Belegung auf die einzelnen Frequenzen ist durch (4.5.4./6) bestimmt. Damit folgt für die Innere Energie des Festkörpers, bezogen auf 1 kmol,

$$U = \int\limits_0^{\nu_g} f(\nu)\varepsilon_{os}(\nu)\, d\nu = \frac{9N_A h}{\nu_g{}^3} \int\limits_0^{\nu_g} \left(\frac{\nu^3}{2} + \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right) d\nu. \tag{4}$$

Rechnet man den ersten Summanden aus und transformiert im zweiten

$$x = \frac{h\nu}{kT}, \quad x_g = \frac{h\nu_g}{kT}, \tag{5}$$

so ergibt sich aus (4)

$$U = \frac{9N_A h\nu_g}{8} + \frac{9RT}{x_g{}^3} \int\limits_0^{x_g} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}. \tag{6}$$

Wie man hieraus ersieht, hängt die **Nullpunktenergie** mit der Grenzfrequenz $\nu_g$ gemäß

$$\boxed{U_0 = \frac{9}{8} N_A h\nu_g} \tag{7}$$

zusammen. Die Größe

$$\boxed{T_D = \frac{h\nu_g}{k} = \frac{8}{9}\frac{U_0}{R}} \tag{8}$$

wird als DEBYEsche oder **charakteristische Temperatur** des Festkörpers definiert.
Zur Berechnung der Wärmekapazität für hohe Temperaturen $T$ bzw. kleine Werte $x$ entwickeln wir den Integranden (6) in eine Reihe:

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{x^2}{1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} + \frac{x^3}{24} + \cdots} = x^2\left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} \mp \cdots\right). \tag{9}$$

Damit folgt

$$U = 3\,RT + \frac{3}{20} R \frac{T_D^2}{T} \pm \cdots \tag{10}$$

und für die molare Wärmekapazität

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R\left(1 - \frac{1}{10}\frac{T_D^2}{T^2} \pm \cdots\right). \tag{11}$$

Im Grenzfall $T \gg T_D$ ergibt sich das **Dulong-Petitsche Gesetz** (2.2.2./2). Für den entgegengesetzten Fall niedriger Temperaturen $T$ bzw. großer Werte $x$ schreiben wir

$$\int_0^{x_g} \frac{x^3}{e^x - 1}\,dx = \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1}\,dx - \int_{x_g}^\infty \frac{x^3}{e^x - 1}\,dx. \tag{12}$$

Der erste Summand liefert nach (4.1.3./8) und (4.1.3./8a)

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1}\,dx = \Gamma(4)\,\zeta(4) = 6\,\frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}, \tag{13}$$

der zweite Summand

$$\int_{x_g}^\infty \frac{x^3}{e^x - 1}\,dx = \int_0^\infty \frac{(\xi + x_g)^3}{e^{\xi + x_g} - 1}\,d\xi = e^{-x_g}\int_0^\infty (\xi + x_g)^3 e^{-\xi}(1 + \cdots)\,d\xi =$$

$$= e^{-x_g}(6 + 6x_g + 3x_g^2 + x_g^3) + \cdots.$$

Für hinreichend große Werte $x_g = T_D/T$ kann man sich daher auf den ersten Summanden beschränken. Es folgt

$$U = \frac{9}{8} RT_D + \frac{3\pi^4}{5} \frac{RT^4}{T_D{}^3} \tag{14}$$

und damit

$$\boxed{C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3}. \tag{15}$$

Für Blei erhalten wir nach (11)

$$C = 3R\left[1 - \frac{1}{10}\left(\frac{90}{300}\right)^2 \pm \cdots\right] = 0{,}991 \cdot 3R,$$

bezogen auf 1 kg

$$c = \frac{3 \cdot 0{,}991 R}{A_r} = \frac{3 \cdot 0{,}991 \cdot 1{,}987}{207{,}2} \text{ kcal kg}^{-1}\text{ K}^{-1} = 0{,}029 \text{ kcal kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

(Meßwert $c = 0{,}031$ kcal kg$^{-1}$ K$^{-1}$).

Die Berechnung für Aluminium nach (15) liefert

$$C = \frac{12 \cdot 3{,}14^4 R}{5}\left(\frac{50}{400}\right)^3 = 0{,}456 R,$$

bezogen auf 1 kg

$$c = \frac{C}{A_r} = \frac{0{,}456\, R}{26{,}98} = 0{,}0336 \text{ kcal kg}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

## 4.5.6. Zustandsgrößen einer Quantenflüssigkeit am absoluten Nullpunkt

Stellen Sie die Formel auf für die Freie Energie des flüssigen Heliums in der Umgebung des absoluten Nullpunktes und berechnen Sie die molare Wärmekapazität bei $T = 0{,}4$ K. Für die Schallgeschwindigkeit ist $u = 240$ m s$^{-1}$ zu setzen, die Dichte beträgt $\varrho = 0{,}144$ g cm$^{-3}$.

### Lösung

In Flüssigkeiten bestehen starke Wechselwirkungen, die von der Art der Moleküle abhängen. Die Oszillationen erfolgen mit großer Amplitude, so daß nicht mit einem linearen Kraftgesetz gerechnet werden kann. Nur unmittelbar am absoluten Nullpunkt kann man von den Wechselwirkungen absehen und einen linearen Zusammenhang

$$\varepsilon = up \tag{1}$$

zwischen Energie $\varepsilon$ und Impuls $\vec{p}$ der Elementaranregungen voraussetzen (vgl. Bild 64). $u$ bezeichnet die Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit.
Als Substanz, in der experimentelle Untersuchungen über das Verhalten von Flüssigkeiten am absoluten Nullpunkt möglich sind, kommt nur **Helium II** in Frage. Es ist unter geeigneten Druckverhältnissen bis zum absoluten Nullpunkt flüssig.
Nahe dem absoluten Nullpunkt bis etwa 1 K können die nur schwach angeregten Schwingungszustände als Gesamtheit einzelner Elementaranregungen aufgefaßt werden, die sich als Quasi-

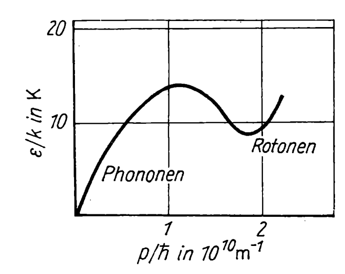



Bild 64. He II am absoluten Nullpunkt. Energie und Impuls.

teilchen (**Phononen**) mit bestimmten Energien und Impulsen innerhalb des von der Flüssigkeit eingenommenen Volumens bewegen. Das Phononengas genügt dem Energiesatz, nicht jedoch dem Satz von der Erhaltung der Teilchenzahl. Sein gesamter Drehimpuls kann sich nur um ganzzahlige Werte $\hbar$ ändern. Für die Phononen gelten Gleichungen, die den DE-BROGLIEschen entsprechen:

$$\varepsilon = \hbar\omega = h\nu, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}. \tag{2}$$

$\varepsilon$ und $\vec{p}$ sind dabei identisch mit Energie und Impuls der Elementaranregung, $k$ und $\omega$ bezeichnen Wellenzahl und Kreisfrequenz der Schwingung. Die molare Wärmekapazität kann nach zwei verschiedenen Verfahren abgeleitet werden:

1. Verfahren: Die Ganzzahligkeit der Drehimpulse bedeutet, daß die Phononen ebenso wie Photonen der BOSE-EINSTEIN-Statistik genügen. Infolgedessen gelten für die Besetzungszahlen die Formeln (4.1.1./24) bzw. (4.1.1./25). Die Zustandsgrößen können 4.2.4. entnommen werden. Man hat dabei zu berücksichtigen, daß in der Flüssigkeit an die Stelle der Lichtgeschwindigkeit $c$ die Phasengeschwindigkeit $u$ tritt. Der Gewichtsfaktor $g$ wird in der Flüssigkeit gleich eins, da nur longitudinale Schwingungen möglich sind. Außerdem hat man die Nullpunktenergie $U_0$ zu addieren. Damit folgt nach (4.2.4./1) für die Innere Energie der Flüssigkeit

$$U = U_0 + \frac{4\pi^5}{15} \frac{k^4 T^4}{h^3 u^3} V. \tag{3}$$

Als spezifische Wärmekapazität ergibt sich daraus durch Differentiation

$$\boxed{C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{16\pi^5}{15} \frac{k^4 T^3}{h^3 u^3} V}. \tag{4}$$

2. Verfahren: Nach dem DEBYEschen Interpolationsverfahren kann man die Zahl stehender Wellen in einem Körper des Volumens $V$ entsprechend 4.5.4. und 4.5.5. abzählen und daraus die Zustandsgrößen bestimmen. Da Transversalschwingungen nicht auftreten, folgt aus (4.5.5./1) und (4.5.5./2)

$$\nu_g = u_L \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V}}. \tag{5}$$

Entsprechend (4.5.5./14) gilt, bezogen auf $N$ Teilchen,

$$U = \frac{9}{8} NkT_D + \frac{3\pi^4}{5} \frac{NkT^4}{T_D{}^3} \tag{6}$$

mit

$$T_D = \frac{hu_L}{k} \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V}} \tag{7}$$

nach (4.5.5./8) und (5). (7) eingesetzt in (6), folgt

$$U = U_0 + \frac{4\pi^5}{15} \frac{k^4 T^4 V}{h^3 u_L{}^3} \tag{8}$$

in Übereinstimmung mit (3). Daraus erhält man die Wärmekapazität nach (4). Aus (4) ergibt sich mit den vorgegebenen Zahlen

$$C = \frac{16 \cdot (3{,}14)^5 \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23})^4 \cdot 0{,}4^3 \cdot 4{,}003 \cdot 2{,}388 \cdot 10^{-4}}{15 \cdot (6{,}63 \cdot 10^{-34})^3 \cdot 240^3 \cdot 0{,}144 \cdot 10^3} \text{ kcal kmol}^{-1}\text{ K}^{-1} =$$

$$= 1{,}25 \cdot 10^{-3} \text{ kcal kmol}^{-1}\text{ K}^{-1}.$$

Mit zunehmender Temperatur weicht die Innere Energie in immer stärkerem Maße von dem angenommenen linearen Verlauf ab. Für höhere Temperaturen sind daher entsprechend den Ansätzen von LANDAU spezielle Zusammenhänge innerhalb der Quantenflüssigkeit zugrunde zu legen (Phononen- und Rotonentheorie).



## Aufgaben

A 4.5.1. Eisenammoniumalaun wird in zwei Schritten durch adiabatische Entmagnetisierung abgekühlt. Das Magnetfeld sinkt dabei jeweils von $5 \cdot 10^5$ A m$^{-1}$ auf Null. Berechnen Sie die erreichte Temperatur, wenn die Ausgangstemperatur $T = 4$ K beträgt. ($C = 3{,}49 \cdot 10^{-4}$ m$^3$ K$^{-1}$, $\beta = 0{,}029$ kcal kmol$^{-1}$ K)

A 4.5.2. Berechnen Sie zur vorangegangenen Aufgabe die erforderliche Schrittzahl $s$, wenn eine Temperatur von 0,05 K unterschritten werden soll.

A 4.5.3.* Wie groß ist die Zahl möglicher Longitudinalwellen des Frequenzbereiches 440···445 Hz in einem Raum mit dem Volumen 10000 m$^3$? ($c = 340$ m s$^{-1}$)

A 4.5.4.* Bestimmen Sie für einen würfelförmigen Hohlraum mit der Kantenlänge $3 \cdot 10^{-15}$ m (Elementarlänge) bei einer Schwingung der Frequenz $3 \cdot 10^{22}$ Hz (oberste Grenze zulässiger Frequenzen) die Ausdehnung des Frequenzintervalles mit genau einer möglichen unpolarisierten Schwingung. ($u_T = c$)

A 4.5.5.* Berechnen Sie für Diamant die molare Wärmekapazität bei $T = 100$ K. Die DEBYEsche Temperatur hat den Wert $T_D = 1843$ K.

A 4.5.6.* Wie groß ist die Nullpunktenergie des Kupfers ($T_D = 315$ K)?

A 4.5.7. Welche Grenzfrequenz hat KBr ($T_D = 180$ K)?

A 4.5.8. Wie groß ist die molare Wärmekapazität des Heliums bei 0,1 K? ($u_L = 240$ m s$^{-1}$, $\varrho = 0{,}145$ g cm$^{-3}$)

# 5. Systeme verschiedenartiger Mikroteilchen

## 5.1. Das chemische Gleichgewicht in einem Gemisch idealer Gase

### E Einführung

Eine chemische Reaktion verläuft stets in zwei Richtungen:

$$\nu_1 A_1 + \cdots + \nu_m A_m \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots + \nu_k' A_k' . \tag{1}$$

Aus den Stoffen $A_1, A_2, \ldots, A_m$ werden die Stoffe $A_1', A_2', \ldots, A_k'$ gebildet. Diese reagieren ebenfalls miteinander, wodurch wieder die Ausgangssubstanzen $A_1, \ldots, A_m$ erzeugt werden. Die Hin- und Rückreaktionen führen über einen kürzeren oder längeren Zeitraum zur Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtszustandes, bei dem die Menge jedes an der Reaktion beteiligten Stoffes unverändert bleibt **(chemisches Gleichgewicht).** Im folgenden werden chemische Reaktionen zwischen idealen Gasen betrachtet. Die chemische Reaktion (1) wird am zweckmäßigsten in der Form

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i A_i = 0 \tag{2}$$

dargestellt, wobei die Größen $\nu_1, \ldots, \nu_m$ positive, die Größen $\nu_{m+1} = -\nu_1', \ldots, \nu_n = -\nu_k'$ negative ganze Zahlen sind. Ferner gilt $A_{m+1} = A_1', \ldots, A_n = A_k'$.

**Beispiel 29**

Die Reaktion

$$2\,H \rightleftarrows H_2$$

wird in der Form

$$2\,H - H_2 = 0$$

geschrieben. Es ist also $\nu_1 = \nu_H = 2,\ \nu_2 = \nu_{H_2} = -1$.

Setzt man voraus, daß die chemische Reaktion bei konstanter Temperatur $T$ und bei konstantem Druck $P$ abläuft, so muß die Freie Enthalpie $G$ des Systems einem Minimalwert zustreben:

$$\delta G(P, T) \leqq 0, \qquad \delta T = 0, \qquad \delta P = 0. \tag{3}$$

Aus (3) erhält man für den Gleichgewichtszustand $\delta G = 0$

$$\frac{\partial G}{\partial N_1} \delta N_1 + \frac{\partial G}{\partial N_2} \delta N_2 + \cdots = 0. \tag{4}$$

Die Variationen $\delta N_i$ der Teilchenzahlen sind durch die Reaktionsgleichung (2) miteinander verknüpft. Danach muß gelten

$$\frac{\delta N_1}{\nu_1} = \frac{\delta N_2}{\nu_2} = \cdots = \frac{\delta N_i}{\nu_i}, \tag{5}$$

d. h., die Änderung der Teilchenzahlen $N_i$ ist proportional den Koeffizienten $\nu_i$. Berücksichtigt man, daß nach (3.3./4a) die Beziehung

$$\frac{\partial G}{\partial N_i} = \frac{\partial \sum G_i}{\partial N_i} = \frac{G_i}{N_i} = \frac{F_i + P_i V}{N_i} = \frac{-kT \ln Z_i + P_i V}{N_i} = \mu_{Ci} \tag{6}$$

besteht (vgl. 5.1.1./11), so folgt aus (4)

$$\sum \mu_{Ci} \delta N_i = 0. \tag{7}$$

Die Partialdrücke $P_i$ hängen mit den Teilchenzahlen $N_i$ gemäß

$$\frac{P_i}{P} = \frac{P_i}{\sum P_i} = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{N_i}{N} \tag{8}$$

zusammen.

Nach (5) haben die Variationen $\delta N_i$ den Freiheitsgrad eins, sind also durch Festlegung einer der Größen $\delta N_i$ bestimmt. Drückt man daher sämtliche $\delta N_i$ z. B. durch die Variation $\delta N_1$ aus, so ergibt sich aus (7) als Bedingung für das chemische Gleichgewicht

$$\frac{\delta N_1}{\nu_1} \sum_i \nu_i \mu_{Ci} = 0 \qquad \text{bzw.} \qquad \boxed{\sum_i \nu_i \mu_{Ci} = 0}. \tag{9}$$

(6) in (9) eingesetzt und den Partialdruck $P_i$ durch die Gasgleichung $P_i = \dfrac{N_i kT}{V}$ ausgedrückt, liefert

$$\sum_i \nu_i \mu_{Ci} = kT \sum \nu_i \left(1 - \frac{\ln Z_i}{N_i}\right) = 0. \tag{10}$$

Für die Zustandssumme kann man nach (4.4./20) in Verbindung mit der STIRLINGschen Formel (2.1./8) schreiben

$$\ln Z_i = N_i \left(\ln \frac{e}{N_i} + \ln Z_i^{(1)}\right), \tag{11}$$

wobei $Z_i^{(1)}$ die auf ein Teilchen bezogene Zustandssumme angibt.
Spaltet man aus der Zustandssumme $Z_i^{(1)} = Z_{i\mathrm{Tr}}^{(1)} Z_{i\mathrm{Rot}}^{(1)} Z_{i\mathrm{os}}^{(1)} Z_{i\mathrm{a}}^{(1)} Z_{ig}^{(1)} Z_{i\mathrm{K}}^{(1)}$ den Translationsfaktor $Z_{i\mathrm{Tr}}^{(1)}$ ab, so erhält man nach (4.4./21) in Verbindung mit der Gasgleichung

$$\ln \frac{e}{N_i} + \ln Z_{i\mathrm{Tr}}^{(1)} = 1 + \ln \frac{V \sqrt{2\pi\mu k T}^3}{N_i h^3} = 1 + \ln \frac{\sqrt{2\pi\mu k T}^3 \, k T}{P_i h^3}. \tag{12}$$

Hieraus folgt

$$\sum_i \nu_i \left(1 - \frac{\ln Z_i}{N_i}\right) =$$
$$= \sum_i \nu_i \left(\ln P_i - \ln kT \frac{\sqrt{2\pi\mu k T}^3}{h^3} Z_{i\mathrm{Rot}}^{(1)} Z_{i\mathrm{os}}^{(1)} Z_{i\mathrm{a}}^{(1)} Z_{ig}^{(1)} Z_{i\mathrm{K}}^{(1)}\right) = 0. \tag{13}$$

Werden sämtliche Größen auf das Volumen $V = 1\ \mathrm{m}^3$ bezogen, kann man nach (4.4./21)

$$\frac{\sqrt{2\pi\mu k T}^3}{h^3} = Z_{i\mathrm{Tr}}^{(1)} \qquad (V = 1\ \mathrm{m}^3) \tag{14a}$$

setzen, womit sich aus (13) das **Massenwirkungsgesetz**

$$\sum_i \nu_i \ln P_i = \sum_i \nu_i \ln kT Z_i^{(1)} = \ln K_p(T)$$

bzw.

$$\boxed{\prod_i P_i^{\nu_i} = \prod_i (kT Z_i^{(1)})^{\nu_i} = K_p(T)} \tag{14}$$

ergibt.
Man definiert als **relative Konzentration**

$$c_i = \frac{P_i}{P} = \frac{N_i}{N} \tag{15}$$

mit

$$P = \sum_i P_i, \qquad N = \sum_i N_i.$$

Damit schreibt sich das Massenwirkungsgesetz

$$\boxed{\prod_i c_i^{\nu_i} = K_c = K_p P^{-\sum_i \nu_i}}. \tag{16}$$

Kann man die molaren Wärmekapazitäten als konstant ansehen, so läßt sich die Massenwirkungskonstante einfach bestimmen, wenn man die **Chemischen Konstanten** $\zeta$ und $j$ einführt. Wegen des äußeren Luftdruckes $P = 1$ atm, unter dem die che-

mischen Prozesse im allgemeinen ablaufen, werden im folgenden sämtliche Druckangaben in atm eingesetzt und die übrigen Größen darauf bezogen.
Schreibt man die Entropie in der Form

$$S = -R \ln P + C_p \ln T + S_0, \tag{17}$$

wobei $S_0$ den temperatur- und druckunabhängigen Teil der Entropie bezeichnet, so definiert man als chemische Konstante den Ausdruck

$$\boxed{\zeta = \frac{S_0 - C_p}{R}}. \tag{17a}$$

$\zeta$ ist durch das NERNST-PLANCKsche Theorem eindeutig festgelegt. Die Größe $j$ ergibt sich auf Grund der Definition

$$j = \zeta \lg \mathrm{e} = 0{,}4343\, \zeta. \tag{18}$$

Es gilt demnach zwischen $j$ und $\zeta$ die Beziehung

$$10^j = \mathrm{e}^\zeta. \tag{19}$$

Bei der Berechnung **chemischer Prozesse** läßt man in der Literatur den **Kernspin** unberücksichtigt. Die durch ihn im Massenwirkungsgesetz bedingten Faktoren heben sich gegenseitig auf. Man setzt also bei Rechnungen nach dem Massenwirkungsgesetz grundsätzlich $g_K = 1$.

**Beispiel 30**

Für das **einatomige Gas** lautet die Entropieformel nach (2.3.1./10), bezogen auf 1 kmol,

$$S = R\left[\ln \frac{V}{N_A} \frac{(2\pi \mu kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2}\right] = -R \ln P + \frac{5}{2} R \ln T + S_0 \tag{20}$$

mit

$$S_0 = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}\, 9{,}869 \cdot 10^{-5}}{h^3}. \tag{21}$$

Der Faktor $9{,}869 \cdot 10^{-5}$ steht auf Grund der Umrechnung von N m$^{-2}$ in atm. Der in 4.5. abgeleitete Zusatzfaktor durch den Kernspin wird also hier nicht berücksichtigt. Wegen $C_p = \frac{5R}{2}$ folgt aus (21)

$$\zeta^{(1)} = \frac{S_0 - C_p}{R} = \ln \frac{(2\pi \mu)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}\, 9{,}869 \cdot 10^{-5}}{h^3} = \ln \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}\, 9{,}869 \cdot 10^{-5}}{N_A^{\frac{3}{2}} h^3} + \frac{3}{2} \ln A_r, \tag{22}$$

wobei $A_r$ die relative Atommasse angibt. Werden Zahlen eingesetzt, erhält man

$$\zeta^{(1)} = 7{,}872 - 11{,}526 + \frac{3}{2} \ln A_r = -3{,}654 + \frac{3}{2} \ln A_r. \tag{23}$$

Nach (18) ergibt sich weiter

$$\boxed{j^{(1)} = 0{,}4343\,\zeta^{(1)} = -1{,}587 + \frac{3}{2}\lg A_r}\,. \tag{24}$$

Speziell gilt für Wasserstoff, wenn der Kernspin nicht berücksichtigt wird,

$$j_H = -1{,}582.$$

Für Betrachtungen, bei denen **entartete oder angeregte Quantenzustände** berücksichtigt werden müssen, in die insbesondere der Kernspin eingeht, gilt bei Zugrundelegung von SI-Einheiten (Druck in N m$^{-2}$)

$$\boxed{\zeta = \ln \frac{g(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3}}\,. \tag{22a}$$

**Beispiel 31**

Für Elektronen ist $g = 2$. Man erhält daher als Chemische Konstante eines Elektrons

$$\zeta_e = \ln \frac{2(2 \cdot 3{,}14 \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31})^{\frac{3}{2}} (1{,}38 \cdot 10^{-23})^{\frac{5}{2}}}{(6{,}63 \cdot 10^{-34})^3} = -0{,}405\,.$$

Bei konstanter Wärmekapazität gilt für die Innere Energie der $i$-ten Komponente (bezogen auf 1 kmol)

$$U_i = U_{0i} + C_{vi} T. \tag{25}$$

Darin bezeichnet

$$U_{0i} = N_A \left(\varepsilon_{gi} + \frac{\hbar\omega_i}{2}\right) \tag{25a}$$

die gesamte Nullpunktenergie, bezogen auf 1 kmol. $\varepsilon_{gi}$ gibt die in 4.4. definierte Grundenergie der Substanz $i$ an.

Für das Chemische Potential folgt aus (25) und (20), $C_p - C_v = R$ beachtet,

$$\mu_{ci} = \frac{U_i - TS_i + P_i V}{N_A} = \frac{U_{0i}}{N_A} + kT \ln P_i - \frac{C_{pi}}{N_A} T \ln T - kT\,\zeta_i. \tag{26}$$

Aus der Bedingung (9) für das chemische Gleichgewicht erhält man damit nach Multiplikation mit $1/kT$

$$\sum_i \ln P_i^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \left(\frac{C_{pi}}{R} \ln T + \zeta_i - \frac{U_{0i}}{RT}\right) = \ln K_p(T), \tag{27}$$

bzw., wenn man auf Logarithmen zur Basis 10 umrechnet,

$$\boxed{\sum_i \lg P_i^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \left(\frac{C_{pi}}{R} \lg T + j_i - 0{,}4343\,\frac{U_{0i}}{RT}\right) = \lg K_p(T)}\,. \tag{28}$$

# P Probleme

## 5.1.1.* Zustandsgrößen eines Gemisches idealer Gase

Untersucht wird ein Gasgemisch aus molekularem und atomarem Wasserstoff. Es soll entschieden werden, inwieweit thermodynamisches Gleichgewicht besteht. Die Temperatur betrage $T = 500$ K, der Partialdruck des atomaren Wasserstoffes $P_1 = 10$ atm, der Partialdruck des molekularen Wasserstoffes $P_2 = 15$ atm. Berechnen Sie die Freie Enthalpie $G$ sowie die Chemischen Potentiale $\mu_c$ der beiden Komponenten. ($V = 1\ \mathrm{m}^3$, Dissoziationsenergie $\varepsilon_D = 4{,}47$ eV)

### Lösung

Die auf ein Kilomol bezogene Grundenergie ist bei molekularem Wasserstoff $E_{0H_2} = -N_A \varepsilon_D = -6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 4{,}47 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J} = -4{,}31 \cdot 10^5$ kJ, bei atomarem $E_{0H} = 0$. Für das ideale Gas vernachlässigt man nach Definition die Wechselwirkung der Moleküle. Daher sind die thermodynamischen Größen eines Gasgemisches additiv, solange man seine einzelnen Komponenten als ideal ansehen kann.

Für ein Gemisch idealer Gase errechnet sich die **Freie Energie** additiv aus den Freien Energien der einzelnen zum Gemisch gehörenden Bestandteile:

$$F = F_1 + F_2. \tag{1}$$

Die Freie Energie $F_i$ für das $i$-te Gas ist derart zu berechnen, als wären die übrigen Gase nicht vorhanden und als hätte das betrachtete Gas das insgesamt vorhandene Volumen für sich allein zur Verfügung. Der Partialdruck ist daher identisch mit

$$P_i = \frac{N_i kT}{V} = \frac{N_i}{N} P \qquad \left(\sum_i P_i = P,\ \sum_i N_i = N\right). \tag{2}$$

Für den Translationsanteil der Freien Energie folgt nach (2.3.1./9)

$$(F_{\mathrm{Tr}})_1 = -N_i kT \left[\ln \frac{V (2\pi \mu_i kT)^{\frac{3}{2}}}{N_i h^3} + 1\right] = -N_i kT \left[\ln \frac{(2\pi\mu_i)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} T^{\frac{5}{2}}}{h^3 P_i} + 1\right]. \tag{3}$$

Im vorliegenden Fall bezeichne $i = 1$ das Gas der Wasserstoffatome, $i = 2$ die Wasserstoffmoleküle. Die Rotationen sind für $T = 500$ K voll wirksam. Daher ist nach (2.3.3./3)

$$(F_{\mathrm{Rot}})_1 = 0, \quad (F_{\mathrm{Rot}})_2 = -N_2 kT \ln \frac{4\pi^2 J kT}{h^2}. \tag{4}$$

Oszillationsvorgänge sind nicht angeregt.

Die **Kernspins** bewirken bei atomarem Wasserstoff in der Zustandssumme den Faktor $2^{N_1}$, bei molekularem Wasserstoff den Faktor $2^{2N_1}$. Außerdem haben wir die Zustände am absoluten Nullpunkt zu berücksichtigen, aus denen in der Schreibweise nach (5.1./25a) die Zustandsfaktoren

$$\left(\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_H}{kT}}\right)^{N_1} = \mathrm{e}^{-\frac{N_1 E_{01}}{N_A kT}} \quad \text{bzw.} \quad \left(\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{H_2}}{kT}}\, \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_{H_2}}{2kT}}\right)^{N_2} = \mathrm{e}^{-\frac{N_2 E_{02}}{N_A kT}}$$

folgen. $\varepsilon_H = 0$ bzw. $\varepsilon_{H_2}$ bezeichnen die Grundenergien eines Wasserstoffatoms bzw. -moleküls. Als Freie Energie des Gemisches haben wir daher zu schreiben

$$F = -N_1 kT \left[ \ln \frac{2V(2\pi\mu_1 kT)^{\frac{3}{2}}}{N_1 h^3} + 1 - \frac{E_{0H}}{N_A kT} \right] - \\ -N_2 kT \left[ \ln \frac{4V(2\pi)^{\frac{7}{2}} \mu_2^{\frac{3}{2}} J(kT)^{\frac{5}{2}}}{N_2 h^5} + 1 - \frac{E_{0H_2}}{N_A kT} \right]. \tag{5}$$

Sie läßt sich in der Form

$$F = F_1(N_1, V, T) + F_2(N_2, V, T) \tag{6}$$

darstellen.

Bei den Formeln für die **Freie Enthalpie** haben wir zu berücksichtigen, daß diese eine Funktion der Teilchenzahl, des Druckes und der Temperatur ist. Wir beachten $P_i V = N_i kT$ und erhalten

$$G_1 = F_1 + P_1 V = -N_1 kT \ln \frac{2(2\pi\mu_1)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3 P_1} + \frac{N_1 E_{0H}}{N_A}, \tag{7}$$

$$G_2 = F_2 + P_2 V = -N_2 kT \ln \frac{4(2\pi)^{\frac{7}{2}} \mu_2^{\frac{3}{2}} J k^{\frac{7}{2}} T^{\frac{7}{2}}}{h^5 P_2} + \frac{N_2 E_{0H_2}}{N_A}. \tag{8}$$

Die Freie Enthalpie des Gemisches schreiben wir als Funktion der Größen $N_1, N_2, P, T$; beseitigen also die Abhängigkeit von $P_1$ und $P_2$:

$$G = G_1 + G_2 = -N_1 kT \ln \frac{2(2\pi\mu_1)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3 P} + N_1 kT \ln \frac{N_1}{N} + \frac{N_1 E_{0H}}{N_A} \\ -N_2 kT \ln \frac{4(2\pi)^{\frac{7}{2}} \mu_2^{\frac{3}{2}} J (kT)^{\frac{7}{2}}}{h^5 P} + N_2 kT \ln \frac{N_2}{N} + N_2 \frac{E_{0H_2}}{N_A}. \tag{9}$$

Nach Gibbs sind die **Chemischen Potentiale** $\mu_{ci}$ der einzelnen Bestandteile im Gemisch durch

$$\boxed{\mu_{ci} = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{V,Si,Nj} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P,T,Nj} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V,T,Nj} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{P,S,Nj} (i \neq j)} \tag{10}$$

definiert. Berücksichtigt man bei der Ableitung, daß auch die mehrfach auftretende Gesamtzahl

$$N = \sum_i N_i$$

von den einzelnen Größen $N_i$ abhängt, so ergibt sich

$$\mu_{c1} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_1}\right)_{P,T,N_2} = \frac{G_1}{N_1}, \qquad \mu_{c2} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_2}\right)_{P,T,N_1} = \frac{G_2}{N_2}. \tag{11}$$

Die Chemischen Potentiale $\mu_{ci}$ der Gase im Gemisch entsprechen somit denen des reinen Gases mit dem Partialdruck $P_i$.

Für die Teilchenzahlen folgt aus den angegebenen Daten $N_1 = 1{,}47 \cdot 10^{26}$, $N_2 = 2{,}20 \cdot 10^{26}$. Mit den atomaren Größen nach Tafel 21 erhalten wir

$$G_1 = -1{,}47 \cdot 10^{26} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 500 \left[ \ln \frac{2 \cdot (2 \cdot 3{,}14 \cdot 1{,}01)^{\frac{3}{2}} (1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 500)^{\frac{5}{2}}}{(6{,}02 \cdot 10^{26})^{\frac{3}{2}} (6{,}63 \cdot 10^{-34})^3 \cdot 10 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5} \right] \mathrm{J} =$$
$$= -10500\,\mathrm{kJ},$$

$$G_2 = -2{,}20 \cdot 10^{26} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 500 \ln \left[ \frac{4 (2 \cdot 3{,}14)^{\frac{3}{2}} \cdot 2{,}02 \cdot 0{,}47 \cdot 10^{-47} (1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 500)^{\frac{7}{2}}}{(6{,}02 \cdot 10^{26})^{\frac{3}{2}} \cdot (6{,}63 \cdot 10^{-34})^5 \cdot 15 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5} \right] \mathrm{J} -$$
$$- \frac{2{,}20 \cdot 10^{26}}{6{,}02 \cdot 10^{26}} 4{,}31 \cdot 10^8\,\mathrm{J} = -19300\,\mathrm{kJ} - 157500\,\mathrm{kJ} = -176800\,\mathrm{kJ}.$$

Die Freie Enthalpie des Gemisches beträgt somit $G = -176800$ kJ.
Nach (7), (8) und (11) folgt für die Chemischen Potentiale

$$\mu_{c1} = \frac{G_1}{N_1} = -7{,}1 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{J}, \qquad \mu_{c2} = \frac{G_2}{N_2} = -8{,}03 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{J}.$$

Es gilt hiernach

$$2\mu_{c1} - \mu_{c2} \neq 0.$$

Bei der vorgegebenen Temperatur und bei den vorgegebenen Partialdrücken besteht kein Gleichgewicht zwischen atomarem und molekularem Wasserstoff.

## 5.1.2. Berechnung der Massenwirkungskonstanten $K_p(T)$ aus der Zustandssumme (Reaktion $H_2 \rightleftarrows 2H$)

Berechnen Sie das chemische Gleichgewicht der Wasserstoffdissoziation bei $T = 5000$ K. Wie groß ist der Partialdruck des atomaren Wasserstoffes, wenn der Gesamtdruck $P = 10$ atm beträgt? Die Dissoziationsenergie ist gleich $\varepsilon_D = 4{,}47$ eV; $T_R = 85$ K, $T_0 = 6300$ K.

**Lösung**

Nach dem Massenwirkungsgesetz (5.1./14) wird das Gleichgewicht der Reaktion durch die Beziehung

$$\frac{P_H{}^2}{P_{H_2}} = \frac{n_H{}^2 N_A kT}{n_{H_2}} = K_p(T) = kT \frac{Z_H^{(1)2}}{Z_{H_2}^{(1)}} \tag{1}$$

bestimmt. Darin sind die kmol-Zahlen $n_H$ und $n_{H_2}$ auf das Volumen $V = 1\,\mathrm{m}^3$ bezogen. Die Zustandssummen $Z_H^{(1)}$ und $Z_{H_2}^{(1)}$ sind durch (4.4./20) festgelegt. Das Zurückgehen auf die Zustandssumme ist immer dann zweckmäßig, wenn die Wärmekapazitäten nicht als konstante Größen behandelt werden können. Bei der vorgegebenen Temperatur kann nach 4.4.5. sowohl die Anregung höherer Elektronenniveaus als auch die Unterscheidung von Ortho- und Parazuständen

unberücksichtigt bleiben. Aus (4.4./8), (4.4./13) und (4.4./22) folgt damit als Zustandssumme eines $H_2$-Moleküls, $V = 1\ \mathrm{m}^3$ beachtet,

$$Z_{\mathrm{H}_2}^{(1)} = \frac{4}{h^3} \sqrt{2\pi \mu_{\mathrm{H}_2} kT}^3 \, \frac{T}{2\,T_{\mathrm{R}}} \, \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{2kT}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}} \, \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{H}_2}}{kT}} . \tag{2}$$

Das H-Atom besitzt weder Rotations- noch Oszillationszustände. Daher ist

$$Z_{\mathrm{H}}^{(1)} = \frac{2}{h^3} \sqrt{2\pi \mu_{\mathrm{H}} kT}^3 \, \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{H}}}{kT}} . \tag{3}$$

Die Faktoren 4 in (2) und 2 in (3) sind durch den **Kernspin** gemäß (4.4./15d) verursacht. (2) und (3) in (1) eingesetzt und $\mu_{\mathrm{H}_2} = 2\,\mu_{\mathrm{H}}$ berücksichtigt, ergibt

$$K_p(T) = \frac{2\sqrt{k}^5 \sqrt{\pi \mu_{\mathrm{H}} T}^3}{h^3} \, T_{\mathrm{R}} \left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_0}{T}}\right) \mathrm{e}^{-\frac{2\varepsilon_{\mathrm{H}} - \varepsilon_{\mathrm{H}_2} - 0{,}5\hbar\omega_0}{kT}} . \tag{4}$$

Der Anteil des Kernspins hat sich wieder herausgehoben.
Allgemein ergibt eine Zerfallsreaktion $\mathrm{AB} \rightleftarrows \mathrm{A} + \mathrm{B}$ auf Grund der Nullpunktenergie im Massenwirkungsgesetz einen Faktor

$$\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{D}}}{kT}} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_{\mathrm{A}}}{2kT}} \, \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_{\mathrm{B}}}{2kT}} \, \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{A}}}{kT}} \, \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{B}}}{kT}}}{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_{\mathrm{AB}}}{kT}} \, \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{AB}}}{kT}}} . \tag{5a}$$

$\varepsilon_i$ $(i = \mathrm{A, B, AB})$ charakterisiert die Grundenergie eines Mikroteilchens der $i$-ten Komponente (ohne die Nullpunktschwingungen $\hbar\omega_i/2$). Die Größe

$$\boxed{\varepsilon_{\mathrm{D}} = \varepsilon_{\mathrm{D}}(\mathrm{AB}) = -\varepsilon_{\mathrm{AB}} + \varepsilon_{\mathrm{A}} + \varepsilon_{\mathrm{B}} - \frac{\hbar\omega_{\mathrm{AB}}}{2} + \frac{\hbar\omega_{\mathrm{A}}}{2} + \frac{\hbar\omega_{\mathrm{B}}}{2}} \tag{5}$$

bezeichnet die **Dissoziationsenergie** entsprechend Tafel 21.

$$\boxed{U_{0i} = N_{\mathrm{A}} \left(\varepsilon_{0i} + \frac{\hbar\omega_i}{2}\right)} \tag{5 b}$$

gibt die gesamte **Nullpunktenergie** der $i$-ten Komponente, bezogen auf 1 kmol, an (vgl. 5.1./25a). Logarithmiert ergibt sich ($A_{\mathrm{H}}$ relative Atommasse des Wasserstoffes)

$$\begin{aligned} \ln K_p(T) &= \ln 9{,}869 \cdot 10^{-6} + \ln \frac{2\sqrt{\pi}^3 \sqrt{k}^5}{h^3 \sqrt{N_{\mathrm{A}}}^3} + \ln \sqrt{A_{\mathrm{H}}}^3 \, T_{\mathrm{R}} \left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_0}{T}}\right) + \frac{3}{2} \ln T - \frac{\varepsilon_{\mathrm{D}}}{kT} \\ &= -11{,}53 + 7{,}52 + 4{,}11 + 12{,}78 - \frac{4{,}47 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 5000} = 2{,}52 . \end{aligned}$$

Hieraus folgt mit $P_H + P_{H_2} = 10$ atm

$$\frac{P_H{}^2}{P_{H_2}} = \frac{P_H{}^2}{10 - P_H} = e^{2,52} \text{ atm} = 10^{1,095} \text{ atm}.$$

Auflösung der quadratischen Gleichung

$$P_H{}^2 + 12{,}4\, P_H - 124 = 0$$

liefert $P_H = 6{,}5$ atm, $P_{H_2} = 3{,}5$ atm.
Definiert man die **Dissoziationstemperatur $T_D$** gemäß

$$kT_D = \varepsilon_D,$$

so erhält man mit den vorgegebenen Zahlen

$$T_D = \frac{4{,}47 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}} \text{ K} = 51\,800 \text{ K}.$$

Obgleich $T = 5000$ K noch weit unterhalb der Dissoziationstemperatur liegt, besteht also das Gas zu fast zwei Dritteln aus atomarem Wasserstoff.

### 5.1.3. Van't-Hoffsche Gleichung — Reaktionswärme

Berechnen Sie die freiwerdende Energie bei der chemischen Reaktion $2\text{H} \rightleftarrows \text{H}_2$, bezogen auf die Temperatur $T = 298$ K. Wie verändert sich die Reaktionsenergie bei Erhöhung der Temperatur auf 800 K? ($\varepsilon_D = 4{,}47$ eV, $T_0 = 6300$ K, $J_{H_2} = 0{,}47 \cdot 10^{-47}$ kg m$^{-2}$)

**Lösung**

Wir gehen aus von der Reaktionsgleichung (5.1./2)

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots = 0. \tag{1}$$

Es finde eine gewisse Zahl $\delta N$ von Reaktionen statt. Die hierdurch bedingte Änderung der Freien Enthalpie $G$ beträgt, wenn man (5.1./6) berücksichtigt,

$$\delta G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial N}\, \delta N_i = \sum_i \mu_{ci}\,(T, P_{i0})\, \delta N_i. \tag{2}$$

$P_{i0}$ bezeichnet den Partialdruck der Komponente $i$ im Anfangszustand. Finden $\delta N$ Reaktionen zwischen den Elementarteilchen statt, so ändert sich die Konzentration der Komponente $i$ um

$$\delta N_i = -\nu_i\, \delta N. \tag{3}$$

Hieraus folgt

$$\delta G = -\delta N \sum_i \nu_i \mu_{ci}\,(T, P_{i0}). \tag{4}$$

Die Anfangsdrücke $P_{i0}$ sind zu unterscheiden von den durch das Massenwirkungsgesetz (5.1./15) festgelegten Partialdrücken $P_i$, mit denen man aus (4) $\delta G = 0$ erhält. Das Chemische Potential

$\mu_{ci}$ gemäß (5.1./6) bzw. (5.1.1./11) ausgedrückt, liefert

$$\delta G = -kT\,\delta N \sum_i \nu_i (\ln P_{i0} - \ln kT Z_i^{(1)}) = -kT\,\delta N \sum_i \nu_i \ln P_{i0} + kT\,\delta N \ln K_p(T). \tag{5}$$

Daraus erhält man unter Anwendung von (2.3./21), die Konstanz der Werte $P_{i0}$ beachtet,

$$-T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta G}{T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial \delta G}{\partial T}\right)_P + \delta G = (\delta H)_P = -T^2\,\delta N \left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_P. \tag{6}$$

Bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur gibt das Enthalpiedifferential $\delta H$ die Reaktionswärme an. Bezogen auf $\delta N = N_A$ erhält man aus (6) die

$$\boxed{\text{VAN'T-HOFFsche Gleichung} \quad \Delta H_P = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_P}. \tag{7}$$

Setzt man die Massenwirkungskonstante gemäß (5.1.2./4) ein, so folgt für die Enthalpieänderung bei der Reaktion $2\,H \rightarrow H_2$, bezogen auf 1 kmol molekularen Wasserstoffes,

$$\Delta H_P = -Q_P = -N_A\,\varepsilon_D - \frac{3}{2}RT + RT_0 \frac{e^{-\frac{T_0}{T}}}{1 - e^{-\frac{T_0}{T}}}. \tag{8}$$

Bei $T = 298$ K erhält man daraus als Reaktionswärme

$$Q_P = N_A \varepsilon_D + \frac{3}{2} R \cdot 298 - RT_0 \frac{e^{-\frac{T_0}{298}}}{1 - e^{-\frac{T_0}{298}}}. \tag{9}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen ergibt sich aus (9)

$$Q_P = [6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 4{,}47 \cdot 3{,}83 \cdot 10^{-23} + 1{,}986\,(1{,}5 \cdot 298 - 6300 \cdot 10^{-9{,}18})]\ \text{kcal kmol}^{-1} =$$
$$= 104{,}0 \cdot 10^3\ \text{kcal kmol}^{-1} = 104\ \text{kcal mol}^{-1}.$$

Die Oszillationen sind also bei der vorgegebenen Temperatur zu vernachlässigen.
Für $T = 800$ K erhöht sich die Reaktionswärme nach (8) bzw. (9) um

$$\Delta Q_P = 1{,}5 \cdot 1{,}987 \cdot 502\ \text{kcal kmol}^{-1} = 1{,}5\ \text{kcal mol}^{-1}.$$

Die Reaktionswärme ist hiernach nur geringfügig von der Temperatur abhängig und kann in erster Näherung als konstant angesehen werden. $\Delta H_P$ gibt die vom chemischen System aufgenommene Energie an, ist also positiv bei endothermen, dagegen negativ bei exothermen Reaktionen. Bei einer **endothermen Reaktion**, die nur unter Zuführung von Wärme ablaufen kann, gilt

$$\boxed{(\Delta H_P)_{\text{endotherm}} > 0 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_{\text{endotherm}} < 0}. \tag{7a}$$

Die Massenwirkungskonstante fällt bei endothermen Prozessen mit zunehmender Temperatur. Damit ist im chemischen Gleichgewicht eine Vergrößerung der Reaktionsprodukte verbunden;

das Gleichgewicht verschiebt sich von links nach rechts. In der vorliegenden Dissoziationsreaktion bedeutet eine Temperaturerhöhung die Vergrößerung des Anteiles dissoziierter Teilchen. Im Gegensatz dazu gilt für **exotherme Prozesse**, bei denen nach außen Wärme abgeführt wird,

$$\boxed{(\varDelta H_P)_{\text{exotherm}} < 0 \qquad \text{bzw.} \qquad \left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_{\text{exotherm}} > 0}\,. \tag{7b}$$

Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt hier, daß sich das Gleichgewicht von rechts nach links verschiebt, d. h. zu einer größeren Konzentration der Ausgangsstoffe führt, bei gleichzeitiger Abnahme der Reaktionsprodukte. Die Größe

$$\boxed{Q_P = -\varDelta H_P} \tag{8a}$$

definiert die in der Physikalischen Chemie gebräuchliche **Reaktionswärme**. Sie ist positiv bei exothermen, negativ bei endothermen Prozessen.

## 5.1.4. Chemische Konstanten

Berechnen Sie die Chemischen Konstanten $\zeta$ des Chlorwasserstoffes und des Wasserstoffes.

### Lösung

Die Chemische Konstante $\zeta$ ist nach (5.1./17a) durch

$$\zeta = \frac{S_0 - C_p}{R} \tag{1}$$

definiert, wobei $S_0$ den druck- und temperaturunabhängigen Teil der Entropiefunktion

$$S = S_0 - R \ln P + C_p \ln T \tag{2}$$

bezeichnet. Die Berücksichtigung des Kernspins erfolgt nach Konvention nicht, da sich die entsprechenden Glieder in der Massenwirkungskonstanten herausheben.
Für zweiatomige ideale Gase ergibt sich nach (2.3.1./10), bezogen auf 1 kmol,

$$S_{\text{Tr}} = R \left[\ln \frac{(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}}\, k^{\frac{5}{2}}\, T^{\frac{5}{2}}}{h^3 P} + \frac{5}{2}\right] \tag{3}$$

und nach (2.3.2./14) bzw. (2.3.3./4)

$$S_{\text{Rot}} = R \left(\ln \frac{8\pi^2 J\, kT}{\tau h^2} + 1\right). \tag{4}$$

$\tau$ ist im Falle verschiedener Atome gleich eins, im Falle gleicher Atome gleich zwei. Die Temperaturen seien so niedrig, daß die Oszillationen nicht angeregt seien. Berücksichtigt man, daß nach

dem Gleichverteilungssatz (2.2./2) und nach der Beziehung (2.2.4./19) die Wärmekapazität bei konstantem Druck für ein zweiatomiges Gas $C_p = 7R/2$ ist, so kann man $S$ schreiben

$$S = S_{\mathrm{Tr}} + S_{\mathrm{Rot}} = -R \ln P + C_p \ln T + S_0 \tag{5}$$

mit

$$S_0 = R\left(\ln \frac{2^{\frac{9}{2}} \pi^{\frac{7}{2}} \mu^{\frac{3}{2}} J k^{\frac{7}{2}}}{\tau h^5} + \frac{7}{2}\right). \tag{6}$$

Hieraus folgt nach (1) für die Chemische Konstante

$$\zeta = \ln \frac{2^{\frac{9}{2}} \pi^{\frac{7}{2}} \mu^{\frac{3}{2}} J k^{\frac{7}{2}}}{\tau h^5} = \zeta^{(1)} + \ln \frac{2^3 \pi^2 J k}{\tau h^2}. \tag{7}$$

Dabei bezeichnen

$$\zeta^{(1)} = -3{,}65 + \frac{3}{2} \ln M_{\mathrm{r}} \quad \text{bzw.} \quad j^{(1)} = \zeta^{(1)} \lg \mathrm{e} = -1{,}59 + \frac{3}{2} \lg M_{\mathrm{r}} \tag{8}$$

die Chemischen Konstanten des einatomigen Gases für die Rechnung mit natürlichen bzw. dekadischen Logarithmen (vgl. Beispiel 30).
Zahlen eingesetzt, ergibt aus (7) und (8)

$$\zeta_{\mathrm{HCl}} = -3{,}65 - 2{,}74 + 5{,}39 = -1{,}00 \quad \text{bzw.} \quad j_{\mathrm{HCl}} = 0{,}4343 \cdot (-1{,}00) = -0{,}43,$$

$$\zeta_{\mathrm{H_2}} = -3{,}65 - 5{,}14 + 1{,}05 = -7{,}74 \quad \text{bzw.} \quad j_{\mathrm{H_2}} = 0{,}4343 \cdot (-7{,}74) = -3{,}36.$$

Für Temperaturen, bei denen die Oszillationen voll angeregt sind, ist nach (2.3.5./5) der Oszillationsbeitrag zur Entropie durch

$$S_{\mathrm{os}} = R\left(1 + \ln \frac{kT}{\hbar \omega_0}\right) = R \ln T + R + R \ln \frac{k}{\hbar \omega_0} \tag{9}$$

bestimmt. Berücksichtigt man, daß der Oszillationsbeitrag zur Wärmekapazität gleich $R$ ist, so erhält man aus (1) für den Beitrag zur Chemischen Konstanten

$$\zeta_{\mathrm{os}} = \ln \frac{k}{\hbar \omega_0}.$$

Für die Chemischen Konstanten folgen damit die Werte

$$\zeta_{\mathrm{HCl}} = -1{,}00 - 8{,}36 = -9{,}36, \quad \zeta_{\mathrm{H_2}} = -7{,}74 - 8{,}75 = -16{,}49 \quad \text{bzw.}$$

$$j_{\mathrm{HCl}} = -4{,}06, \quad j_{\mathrm{H_2}} = -7{,}16.$$

Im Bereich unvollständig angeregter Freiheitsgrade der Oszillation wird die Berechnung der Massenwirkungskonstanten am zweckmäßigsten aus der Zustandssumme (4.4./20) nach der allgemeinen Formel (5.1./15) durchgeführt (vgl. 5.1.2). Werden die auftretenden Größen genähert als abschnittsweise konstant behandelt, so hat man zur Definition der Chemischen Konstanten von (5.1./14) und (5.1./27) auszugehen. Berücksichtigt man, daß die Wärmekapazität durch

(4.4.7./13) bestimmt ist, so folgt für den Beitrag der Oszillation zur Chemischen Konstanten

$$\zeta_{os} = \sum_i \zeta_{i\,os} = -\sum_i \left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1\right)^2} \ln T - \sum \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}\right). \tag{10}$$

Im Falle $T \ll \hbar\omega_i/k = T_i$ wird $\zeta_{i\,os} = 0$. Der Grenzfall $T \gg T_i$ liefert

$$\zeta_i = \ln \frac{k}{\hbar\omega_i}. \tag{11}$$

### 5.1.5. Die Entropie bei chemischen Prozessen mit konstanten Wärmekapazitäten

Zwei Kilomol atomaren Wasserstoffes reagieren bei dem äußeren Druck $P = 1$ atm und der Temperatur $T = 298$ K zu molekularem Wasserstoff. Berechnen Sie die hierdurch bedingte Änderung der Entropie. Die Wärmekapazität ist als konstant $C_p(\mathrm{H}) = 5/2\,R$, $C_p(\mathrm{H_2}) = 7/2R$ vorauszusetzen. $j$ ist Tafel 23 zu entnehmen.

**Lösung**

Nach (5.1./17) kann bei konstanten Wärmekapazitäten für die Entropie

$$S = -R\ln P + C_p \ln T + C_p + R\zeta \tag{1}$$

geschrieben werden. Die Chemischen Konstanten sind nach (5.1./18) durch

$$\zeta = j \ln 10 = 2{,}3026\,j \tag{2}$$

verknüpft. Es ergibt sich

$$\zeta_\mathrm{H} = -3{,}64, \quad \zeta_{\mathrm{H_2}} = -8{,}47.$$

Wir beachten $P = 1$ atm und setzen $\zeta_\mathrm{H}$ und $\zeta_{\mathrm{H_2}}$ in (1) ein:

$$S_\mathrm{H}\ (298\,\mathrm{K},\ 1\,\mathrm{atm}) = R\left(\frac{5}{2}\ln 298 + \frac{5}{2} - 3{,}64\right) = 26{,}0\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}},$$

$$S_{\mathrm{H2}}(298\,\mathrm{K},\ 1\,\mathrm{atm}) = R\left(\frac{7}{2}\ln 298 + \frac{7}{2} - 8{,}47\right) = 29{,}8\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}}.$$

Bei dem angenommenen Prozeß verringert sich hiernach die Entropie um

$$2S_\mathrm{H} - S_{\mathrm{H_2}} = (52{,}0 - 29{,}8)\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}} = 22{,}2\ \mathrm{kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}}.$$

### 5.1.6. Massenwirkungskonstante aus Bildungsenthalpie und Entropie (Dissoziation des Kohlendioxids)

Bestimmen Sie das Gleichgewicht der Reaktion $2\mathrm{CO} + \mathrm{O_2} \rightleftarrows 2\mathrm{CO_2}$ bei $T = 1500$ K. Wie groß sind die Partialdrücke des Kohlenmonoxids und des Sauerstoffes, wenn der Partialdruck des Kohlendioxids 100 atm beträgt? Die Bildungsenthalpien $H^0_{298}$ und Entropien $S^0_{298}$ bei Zimmertemperatur 25 °C und $P = 1$ atm sind Tabelle 31 zu entnehmen (vgl. auch Tafel 24).

Tabelle 31. Bildungsenthalpien und Entropien bei 25 °C und 1 atm.

| Stoff | $H^0_{298}$ $10^3$ kcal kmol$^{-1}$ | $S^0_{298}$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$ |
|---|---|---|
| CO | −26,4 | 47,3 |
| $O_2$ | 0 | 49,0 |
| $CO_2$ | −94,0 | 51,1 |

**Lösung**

Nach (5.1./26) bestimmt sich das Chemische Potential der $i$-ten Komponente aus der Beziehung

$$\mu_{ci} = \frac{U_{0i}}{N_A} + kT \ln P_i - \frac{C_{pi}}{N_A} T \ln T - kT \zeta_i. \tag{1}$$

Der Druck ist dabei in atm zu messen. Es wird vorausgesetzt, daß die Wärmekapazitäten $C_{pi}$ und die Chemischen Konstanten $\zeta_i$ unveränderlich sind.
Wir bezeichnen mit $\mu_{ci0}$ das Chemische Potential bei einem bestimmten Partialdruck, den wir mit $P_0 = 1$ atm festlegen. Das Chemische Potential schreiben wir in der Form

$$\mu_{ci} = \mu_{ci0} + kT \ln \frac{P_i}{P_0}. \tag{2}$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung (5.1./3) folgt

$$\sum_i \nu_i \mu_{ci} = \sum_i \frac{\nu_i}{N_i} G_i = \sum_i \frac{\nu_i}{N_i} (H_i - TS_i) = 0. \tag{3}$$

Andererseits gilt nach (2)

$$\sum_i \nu_i \mu_{ci} = \sum_i \nu_i \left(\mu_{ci0} + kT \ln \frac{P_i}{P_0}\right) = 0. \tag{4}$$

Im Zusammenhang mit (3) ergibt sich daraus

$$\boxed{\ln K_p = \sum_i \nu_i \ln \frac{P_i}{P_0} = -\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{ci0} = -\sum_i \frac{\nu_i}{N_A\, kT} (H_{i0} - TS_{i0})} \tag{5}$$

bzw.

$$\lg K_p = \sum_i \nu_i \lg \frac{P_i}{P_0} = -0{,}434 \left(\sum_i \frac{\nu_i H_{i0}}{RT} - \sum_i \frac{\nu_i S_{i0}}{R}\right). \tag{6}$$

Im vorliegenden Fall ist $\nu_1 = \nu_{CO} = 2$, $\nu_2 = \nu_{O_2} = 1$, $\nu_3 = \nu_{CO_2} = -2$. Nach Tabelle 31 erhält man

$$\sum_i \nu_i H_{i0} = [2(-26{,}4 \cdot 10^3) - 2(-94{,}0 \cdot 10^3)]\ \text{kcal kmol}^{-1} = 135{,}2 \cdot 10^3\ \text{kcal kmol}^{-1},$$

$$\sum_i \nu_i S_{i0} = (2{,}47{,}3 + 1 \cdot 49{,}0 - 2 \cdot 51{,}1)\ \text{kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 41{,}4\ \text{kcal kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1}.$$

Damit folgt

$$\sum_i \nu_i \lg \frac{P_i}{P_0} = \lg K_p = -0{,}434 \left(\frac{135{,}2 \cdot 10^3}{1{,}987 \cdot 1\,500} - \frac{41{,}4}{1{,}987}\right) = -10{,}65 .$$

Mit dem festgelegten Wert $P_0 = 1$ atm ergibt sich

$$\frac{P_{\mathrm{CO}}^2 P_{\mathrm{O_2}}}{P_{\mathrm{CO_2}}^2} = 10^{-10,65}\,\mathrm{atm} = 2{,}2 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{atm}.$$

Sofern nicht vor Beginn der Dissoziation Bestandteile der reagierenden Gase vorhanden waren, ist der Partialdruck des Kohlenmonoxids doppelt so groß wie der des Sauerstoffes. Wir können daher schreiben

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{P_{\mathrm{CO}}^3}{P_{\mathrm{CO_2}}^2} = 2{,}2 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{atm} \quad \text{bzw.} \quad P_{\mathrm{CO}} = \sqrt[3]{4{,}4 \cdot 10^{-11} P_{\mathrm{CO_2}}^2}\,.$$

Für $P_{\mathrm{CO_2}} = 100$ atm erhalten wir

$$P_{\mathrm{CO}} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{atm}, \quad P_{\mathrm{O_2}} = 0{,}8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{atm}.$$

Die Anwendung der Formel (6) mit den Werten in Tafel 24 ist als nullte Näherung anzusehen, da die Abhängigkeit der Bildungsenthalpie und der Entropie von Druck und Temperatur nicht berücksichtigt wird.

## 5.1.7.* Massenwirkungskonstante bei konstanter Wärmekapazität — Ausbeutefaktor

Bestimmen Sie den Ausbeutefaktor der Gleichgewichtsreaktion $2\,\mathrm{HCl} \rightleftarrows \mathrm{H_2} + \mathrm{Cl_2}$ für die Gewinnung von Chlor bei $T = 1800$ K, $P = 1$ atm. Die Lösung ist auf Grund der Daten in Tab. 32 durchzuführen.

Tabelle 32.

| Stoff | $C_p$ bei 1800 K in kcal kmol$^{-1}$ | $\omega_i$ in $10^{14}$ s$^{-1}$ | $j$ | $\varepsilon_D$ in eV | $H_{298}^0$ in $10^3$ kcal kmol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| HCl | 8,29 | 5,63 | −0,43 | 4,34 | −21,9 |
| $H_2$ | 8,00 | 8,28 | −3,36 | 4,47 | 0 |
| $Cl_2$ | 8,92 | 1,06 | 1,30 | 2,47 | 0 |

**Lösung**

Nach (5.1./28) ergibt sich unter der Voraussetzung konstanter Wärmekapazität für die Massenwirkungskonstante (mit $U = E$)

$$\lg K_p(T) = \sum_i \lg P_i^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \left(j_i + \frac{C_{pi}}{R} \lg T - 0{,}4343 \frac{E_{0i}}{RT}\right). \tag{1}$$

Von maßgeblicher Bedeutung ist der aus den Nullpunktenergien gebildete Ausdruck

$$\sum_{i=1}^{3} \nu_i E_{0i} = 2E_{0\mathrm{HCl}} - E_{0\mathrm{H}_2} - E_{0\mathrm{Cl}_2}. \tag{2}$$

Nach Definition (5.1.2./5) der Dissoziationsenergie $\varepsilon_\mathrm{D}$ läßt sich dieser aus den in Tafel 21 zusammengestellten Dissoziationsenergien $\varepsilon_\mathrm{D}$ (HCl), $\varepsilon_\mathrm{D}$ ($Cl_2$), $\varepsilon_\mathrm{D}$ ($H_2$) gemäß

$$-\sum_i \frac{\nu_i E_{0i}}{N_\mathrm{A}} = 2\varepsilon_\mathrm{D}(\mathrm{HCl}) - \varepsilon_\mathrm{D}(\mathrm{H}_2) - \varepsilon_\mathrm{D}(\mathrm{Cl}_2) \tag{3}$$

ausdrücken. Werden Zahlen eingesetzt, erhält man

$$-\sum_i \frac{\nu_i E_{0i}}{N_\mathrm{A}} = (2 \cdot 4{,}43 - 4{,}47 - 2{,}47)\,\mathrm{eV} = 1{,}92\,\mathrm{eV}. \tag{3a}$$

Bezogen auf 1 kmol folgt

$$-\sum_i \nu_i E_{0i} = 6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 1{,}92 \cdot 3{,}83 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{kcal\,kmol^{-1}} = 44{,}2 \cdot 10^3\,\mathrm{kcal\,kmol^{-1}}. \tag{3b}$$

Sind die Dissoziationsenergien nicht bekannt, so kann die Berechnung der Nullpunktenergien aus den in Tafel 24 zusammengestellten Enthalpien vorgenommen werden:
Nach der VAN'T-HOFFschen Gleichung (5.1.3./7) besteht zwischen der Reaktionsenthalpie und der Massenwirkungskonstanten die Beziehung

$$\Delta H_P = -RT^2 \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}. \tag{4}$$

Hierin die Massenwirkungskonstante $K_p(T)$ aus (1) eingesetzt, liefert, wenn man bei der Logarithmierung von der Basis 10 zur Basis e übergeht,

$$\Delta H_p = -\sum_i (\nu_i E_{0i} + \nu_i C_{pi} T). \tag{5}$$

Bezogen auf $T_0 = 298$ K, $P_0 = 1$ atm läßt sich die Reaktionsenthalpie aus den in Tafel 24 tabellierten Enthalpien mittels

$$\Delta H_P = -\sum_i \nu_i H^0_{298} \tag{6}$$

ausdrücken. Diese sind so definiert, daß die Enthalpieänderung aus der Differenz zwischen End- und Anfangszustand hervorgeht. Aus Tafel 24 bzw. Tabelle 32 entnimmt man

$$\Delta H_P = -(-2 \cdot 21{,}9 \cdot 10^3\,\mathrm{kcal\,kmol^{-1}}) = 43{,}8 \cdot 10^3\,\mathrm{kcal\,kmol^{-1}}.$$

In (5) eingesetzt, folgt

$$-\sum_i \nu_i E_{0i} = \Delta H_P + \sum_i \nu_i C_{pi} T_0. \tag{7}$$

Mit den vorliegenden Zahlen ergibt sich

$$-\sum_i \nu_i E_{0i} = (43{,}8 \cdot 10^3 - 0{,}34 \cdot 298)\,\mathrm{kcal\,kmol^{-1}} = 43{,}7 \cdot 10^3\,\mathrm{kcal\,kmol^{-1}}. \tag{7a}$$

Der Unterschied zwischen (3b) und (7a) ist auf Rundungsfehler zurückzuführen.

Setzt man den errechneten Wert (3a) in das Massenwirkungsgesetz (1) ein, so erhält man für das Hauptglied

$$-0{,}4343 \sum_i \frac{\nu_i E_i}{RT} = \frac{0{,}4343 \cdot 1{,}92 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} T} = \frac{9{,}67 \cdot 10^3}{T}, \tag{8}$$

d. h. für $T = 1800\,\mathrm{K}$

$$-0{,}4343 \sum_i \frac{\nu_i E_{0i}}{1800 R\,\mathrm{K}} = 5{,}37.$$

Wie man aus Tabelle 32 entnimmt, ist bei der vorgegebenen Temperatur $T = 1800\,\mathrm{K}$ nur für Chlor die Oszillation voll eingeschwungen. Für den Oszillationsbeitrag zur Chemischen Konstanten folgt daher bei Chlor nach (5.1.4/11) und (5.1./18)

$$j_{\mathrm{os}} = \zeta_{\mathrm{os}} \lg \mathrm{e} = -\lg \frac{\hbar\omega_i}{k} = -2{,}91; \quad j(\mathrm{Cl}_2) = -2{,}91 + 1{,}30 = -1{,}61. \tag{9}$$

Bei den nur teilweise eingeschwungenen Oszillationen für Wasserstoff und Chlorwasserstoff ist zur Berechnung der Chemischen Konstanten die Formel (5.1.4./10) anzuwenden. Es ergibt sich für $T = 1800\,\mathrm{K}$

$$j_{\mathrm{os}}^{1800}(\mathrm{H}_2) = -1{,}27, \qquad j^{1800}(\mathrm{H}_2) = -1{,}27 - 3{,}36 = -4{,}63, \tag{10}$$

$$j_{\mathrm{os}}^{1800}(\mathrm{HCl}) = -2{,}06, \quad j^{1800}(\mathrm{HCl}) = -2{,}06 - 0{,}43 = -2{,}49. \tag{11}$$

Daraus folgt

$$\sum_i \nu_i j_i = -2 \cdot 2{,}49 + 1{,}61 + 4{,}63 = 1{,}26. \tag{12}$$

Für das zweite Glied in der Summe (1) erhält man

$$\sum_i \nu_i \frac{C_{pi}}{R} \lg T = \frac{2 \cdot 8{,}29 - 8{,}00 - 8{,}92}{1{,}986} \lg 1800 = -0{,}56. \tag{13}$$

Mit den errechneten Zahlen (8a), (12) und (13) ergibt sich für die Massenwirkungskonstante bei $T = 1800\,\mathrm{K}$

$$\lg K_p = 6{,}07. \tag{14}$$

Als **Ausbeute *y* einer chemischen Reaktion** definiert man den Anteil umgesetzter Substanz, bezogen auf den Ausgangsstoff bzw. auf das maßgeblichste Ausgangsprodukt. Im vorliegenden Fall stimmen im Gleichgewichtszustand die kmol-Konzentrationen $n_2 = n_{\mathrm{H}_2}$ und $n_3 = n_{\mathrm{Cl}_2}$ überein. Ihre Summe ist gleich der kmol-Konzentration umgesetzten Chlorwasserstoffes. Wir nehmen an, daß zu Beginn der chemischen Reaktion nur Chlorwasserstoff vorhanden ist, die relative Konzentration für die einzelnen Stoffe also durch

$$c_1{}^0 = c_{\mathrm{HCl}}^0 = 1, \quad c_2{}^0 = c_{\mathrm{H}_2}^0 = 0, \quad c_3{}^0 = c_{\mathrm{Cl}_2}^0 = 0$$

gegeben ist. Bei der Reaktion ohne Änderung der Molkonzentration $\sum_i \nu_i = 0$ gilt im Gleichgewichtszustand

$$c_2 + c_3 = 2c_3 = y, \quad c_1 = c_{\mathrm{HCl}} = 1 - c_2 - c_3 = 1 - y. \tag{15}$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz (5.1./16) folgt

$$\frac{c_1^2}{c_2 c_3} = K_c = K_p, \tag{16}$$

d. h., wenn man (15) einsetzt und die Massenwirkungskonstante aus (14) entnimmt,

$$\frac{4(1-y)^2}{y^2} = K_p = 10^{6,07}. \tag{17}$$

Für $T = 1800$ K kann man den Anteil erzeugten Chlors danach als sehr klein voraussetzen, d. h. $y \ll 1$ annehmen. Damit ergibt sich aus (17)

$$\lg y = \frac{1}{2}(0{,}60 - 6{,}07) = 0{,}26 - 3, \quad \text{d. h.,} \quad c_{Cl_2} = \frac{y}{2} = 0{,}9 \cdot 10^{-3}.$$

Der Anteil erzeugten Chlors liegt bei weniger als ein Promille der Konzentration des Ausgangsstoffes.

## 5.1.8.* Austauschreaktion zwischen Wasserstoff und Deuterium

In normalem Wasserstoff ist zu 99,986% das Atom $H = {}^1_1H$ mit der relativen Atommasse 1,0078, zu 0,014% das Atom $D = {}^2_1H$ mit der relativen Atommasse 2,0141 enthalten. Berechnen Sie den Anteil an $H_2$-, $D_2$-, HD-Molekülen im Gleichgewichtszustand. Wie ist das Verhältnis bei 20 °C? Den Untersuchungen sind die Daten nach Tabelle 33 zugrunde zu legen.

Tabelle 33. Wasserstoff und Deuterium

| Stoff | $H_2$ | $D_2$ | HD |
|---|---|---|---|
| Dissoziationsenergie $\varepsilon_D$ in eV | 4,4776 | 4,5557 | 4,5133 |
| Kernabstände $r$ in $10^{-10}$ m | 0,7414 | 0,7417 | 0,7413 |

(Trägheitsmoment $J_{H_2} = 0{,}47 \cdot 10^{-47}$ kg m², Kreisfrequenz der Oszillation $\omega_{H_2} = 8{,}32 \cdot 10^{-14}$ s⁻¹, $T_{H_2} = \frac{\hbar \omega_{H_2}}{k} = 6300$ K)

### Lösung

Nach dem Massenwirkungsgesetz (5.1./14) gilt für das Verhältnis der Partialdrücke

$$\frac{P_{HD}^2}{P_{H_2} P_{D_2}} = K_p(T) = \frac{Z_{HD}^{(1)2}}{Z_{H_2}^{(1)} Z_{D_2}^{(1)}}. \tag{1}$$

Wir fassen Translations- und Rotationsvorgänge zusammen und setzen dabei so hohe Temperaturen voraus, daß die Unterscheidung in Ortho- und Parazustände nicht mehr ins Gewicht fällt (vgl. 4.4.4. und 4.4.6.). Aus (4.4./21) und 4.4./15) folgt damit, $\tau = \tau_{H_2} = \tau_{D_2} = 2$ beachtet,

$$\frac{Z_{Rot}^{(1)}(HD)^2 \, Z_{Trans}^{(1)}(HD)^2}{Z_{Rot}^{(1)}(H_2) \, Z_{Trans}^{(1)}(H_2) \, Z_{Rot}^{(1)}(D_2) \, Z_{Trans}^{(1)} D(_2)} = \tau^2 \frac{T_R(H_2) \, T_R(D_2)}{T_R(HD)^2} \frac{\mu_{HD}^3}{\sqrt{\mu_{H_2} \mu_{D_2}}^3}. \tag{2}$$

Die charakteristische Temperatur $T_R$ der Rotationsvorgänge ist gemäß (4.4./11) entgegengesetzt proportional dem Trägheitsmoment $J$. Für das Verhältnis der Trägheitsmomente ergibt sich bei nahezu gleichen Kernabständen nach (4.4./5) — $\mu_H$ und $\mu_D$ bezeichnen die Atommassen von Wasserstoff und Deuterium —

$$\frac{J_{HD}^2}{J_{H_2} J_{D_2}} = \frac{4\mu_H \mu_D}{(\mu_H + \mu_D)^2}. \tag{3}$$

Damit erhalten wir aus (2)

$$\frac{Z_{Rot}^{(1)}(HD)^2 Z_{Trans}^{(1)}(HD)^2}{Z_{Rot}^{(1)}(H_2) Z_{Trans}^{(1)}(H_2) Z_{Rot}^{(1)}(D_2) Z_{Trans}^{(1)}(D_2)} = 2\frac{\mu_H + \mu_D}{\sqrt{\mu_H \mu_D}} = 3\sqrt{2}. \tag{4}$$

Für die Oszillationsvorgänge und die Zustände am absoluten Nullpunkt folgt aus (4.4./9) und (4.4./22)

$$\frac{Z_{os}^{(1)}(HD)^2 Z_g^{(1)}(HD)^2}{Z_{os}^{(1)}(H_2) Z_g^{(1)}(H_2) Z_{os}^{(1)}(D_2) Z_g^{(1)}(D_2)} = \frac{\left(1 - e^{-\frac{T_{H_2}}{T}}\right)\left(1 - e^{-\frac{T_{D_2}}{T}}\right) e^{-\frac{T_{HD}}{T}} e^{-\frac{2\varepsilon_{HD}}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{T_{HD}}{T}}\right)^2 e^{-\frac{T_{H_2}+T_{D_2}}{2T}} e^{-\frac{\varepsilon_{H_2}+\varepsilon_{D_2}}{kT}}}. \tag{5}$$

Die in (5) außerhalb der Klammern stehenden Beiträge aus den Nullpunktschwingungen

$$e^{-\frac{T_{AB}}{2T}} = e^{-\frac{\hbar\omega_{AB}}{2kT}}$$

können nach (5.1.2./5) mit den Beiträgen $\exp(-\varepsilon_{AB}/kT)$ aus den übrigen Nullpunktenergien zusammengefaßt und durch die Dissoziationsenergien ausgedrückt werden. Es ergibt sich damit in (5) der Exponent

$$-\frac{2T_{HD} - T_{H_2} - T_{D_2}}{2T} - \frac{2\varepsilon_{HD} - \varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{D_2}}{kT} =$$

$$= -\frac{\hbar}{2kT}(2\omega_{HD} - \omega_{H_2} - \omega_{D_2}) - \frac{2\varepsilon_{HD} - \varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{D_2}}{kT} = \frac{2\varepsilon_D(HD) - \varepsilon_D(H_2) - \varepsilon_D(D_2)}{kT}. \tag{6}$$

Mit den Zahlen in Tab. 33 folgt

$$\frac{2\varepsilon_D(HD) - \varepsilon_D(H_2) - \varepsilon_D(D_2)}{kT} = \frac{-0{,}0077 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{K}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}\,T} = -\frac{78\,\mathrm{K}}{T}. \tag{7}$$

Ein harmonischer Oszillator der reduzierten Masse $\mu_{red}$, auf den die rücktreibende Direktionskraft $D$ wirkt, besitzt die Oszillationsfrequenz

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{\mu_{red}}}. \tag{8}$$

Setzt man auf Grund der nahezu gleichen Kernabstände gleiche Direktionskräfte $D$ voraus, so folgt als Verhältnis der Oszillationsfrequenzen und damit als Verhältnis der charakteristischen Temperaturen $T_0$, $\mu_D = 2\mu_H$ beachtet,

$$\boxed{\omega_{H_2} : \omega_{D_2} : \omega_{HD} = T_{H_2} : T_{D_2} : T_{HD} = \sqrt{2} : \sqrt{1} : \sqrt{\frac{3}{2}} = 1 : 0{,}707 : 0{,}866}. \tag{9}$$

Aus $T_{H_2}$ und $\omega_{H_2}$ können alle übrigen Größen bestimmt werden. Die Formeln (4) und (5) unter Berücksichtigung von (7) und (9) in (1) eingesetzt, liefert

$$\frac{P_{HD}^2}{P_{H_2} P_{D_2}} = K_p(T) = 3\sqrt{2}\,e^{-\frac{78K}{T}} \frac{\left(1 - e^{-\frac{6300K}{T}}\right)\left(1 - e^{-\frac{4450K}{T}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{5460K}{T}}\right)^2}. \quad (10)$$

Im Falle sehr hoher Temperaturen $T \gg T_{H_2} \doteq 6300\,K$ erhält man aus (10)

$$K_p(T) = 3\sqrt{2}\,\frac{T_{H_2} T_{D_2}}{T_{HD}^2} = 4. \quad (11)$$

Der entgegengesetzte Grenzfall niedriger Temperaturen $T \ll T_{D_2} = 4450\,K$ liefert einen Abfall der Massenwirkungskonstanten nach dem Exponentialgesetz

$$K_p(T) = 3\sqrt{2}\,e^{-\frac{78K}{T}}. \quad (12)$$

Wir können die relative Konzentration der $H_2$-Moleküle $c_{H_2}^0 = 1$ setzen. Zur Bestimmung der relativen Konzentration im Gleichgewichtszustand bei der Temperatur 20 °C folgt damit aus (12) die Beziehung

$$\frac{c_{HD}^2}{c_{H_2} c_{D_2}} = \frac{c_{HD}^2}{\left(1 - \frac{c_{HD}}{2}\right)\left(c_{D_2}^0 - \frac{c_{HD}}{2}\right)} = K_p(293\,K) = 3\sqrt{2}\,e^{-\frac{78}{293}} = 3{,}25. \quad (13)$$

Auflösung der quadratischen Gleichung ergibt

$$c_{H_2} : c_{HD} : c_{D_2} = 1 : 2{,}8 \cdot 10^{-4} : 2{,}4 \cdot 10^{-8}. \quad (14)$$

Der weitaus größte Teil der Deuteriumatome ist also an Wasserstoffatome gebunden.

## 5.1.9.* Adsorptionsgleichgewicht bei der chemischen Katalyse

Ein Katalysator enthalte je m² Oberfläche $5 \cdot 10^{18}$ Adsorptionszentren. Die Grundenergie des adsorbierten Wasserstoffatoms betrage $\varepsilon_H = -1{,}60\,eV$. Durch spektroskopische Untersuchungen wird festgestellt, daß das gebundene Elektron Schwingungen ausführt, und zwar parallel zur Adsorberoberfläche mit der Kreisfrequenz $\omega_{\parallel} = 1{,}64 \cdot 10^{14}\,s^{-1}$, normal mit der Kreisfrequenz $\omega_{\perp} = 9{,}15 \cdot 10^{13}\,s^{-1}$.

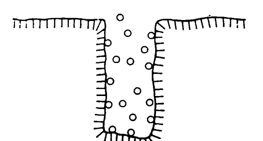


Bild 65. Adsorption von Gasmolekülen in einer zylindrischen Pore.

Bestimmen Sie das Adsorptionsgleichgewicht in einer zylindrischen Pore mit dem Durchmesser 0,01 mm und der Tiefe 0,4 mm (Bild 65). Der Druck betrage 1 atm, die Temperatur 75 °C.

**Lösung**

In der Pore seien $N_0$ Adsorptionszentren vorhanden. Wir nehmen an, daß davon $N$ mit je einem Teilchen belegt sind, während $N_0 - N$ Plätze leer bleiben. Die Verteilung der adsorbierten $N$ gleichen Teilchen auf die vorhandenen $N_0$ Adsorptionszentren kann nach $N_0!/N!(N - N_0)!$ verschiedenen Möglichkeiten erfolgen. Wir schreiben daher die Zustandssumme des Adsorptionsprozesses in der Form

$$Z = \frac{N_0!}{N!\,(N - N_0)!}\, g_K{}^N Z_{os} Z_g. \tag{1}$$

$g_K = 2$ charakterisiert den Gewichtsfaktor infolge des Kernspins. Die Zustandssumme der Oszillationsvorgänge eines Teilchens geht aus (4.4./18) hervor. Entsprechend den zwei Freiheitsgraden der parallel zur Adsorberoberfläche stattfindenden Schwingungen haben wir diese doppelt aufzuführen. Es gilt daher

$$Z_{os}^{(1)} = \left(\frac{e^{-\frac{\hbar\omega_\parallel}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\parallel}{kT}}}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_\perp}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\perp}{kT}}}. \tag{2}$$

Der Zustandsfaktor $Z_g$ in (1) bezeichnet den Grundzustand des adsorbierten Teilchens entsprechend 4.4., d. h. den Zustand am absoluten Nullpunkt ohne Schwingungsprozesse. Wir schreiben ihn in der Form (4.4./22). Für die Zustandssumme der adsorbierten Teilchen folgt

$$Z = \frac{N_0!}{N!\,(N - N_0)!}\left[2\left(\frac{e^{-\frac{\hbar\omega_\parallel}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\parallel}{kT}}}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_\perp}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\perp}{kT}}}\, e^{-\frac{\varepsilon_H}{kT}}\right]^N. \tag{3}$$

Als **Freie Energie** der gebundenen Teilchen erhalten wir aus (3)

$$F = -kT \ln \frac{N_0!}{N!\,(N_0 - N)!} - NkT\left[\ln 2 - 2\ln\left(2\sinh\frac{\hbar\omega_\parallel}{2kT}\right) - \ln\left(2\sinh\frac{\hbar\omega_\perp}{2kT}\right) - \frac{\varepsilon_H}{kT}\right]. \tag{4}$$

Wir wenden auf den ersten Summanden die STIRLINGsche Formel (2.1./8) an. Nach (3.3./2a) ergibt sich aus (4) für das Chemische Potential des adsorbierten Wasserstoffes

$$\mu_c(H_{ad}) = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = kT \ln\frac{N}{N_0 - N} + kT\left(2\ln 2 + 2\ln\sinh\frac{\hbar\omega_\parallel}{2kT} + \ln\sinh\frac{\hbar\omega_\perp}{2kT} + \frac{\varepsilon_H}{kT}\right). \tag{5}$$

Das Chemische Potential des molekularen Wasserstoffgases beträgt [vgl. (5.1.1./8) und (5.1.1./11)]

$$\mu_c(H_2) = -kT \ln \frac{4(2\pi)^{\frac{7}{2}}\mu_{H_2}^{\frac{3}{2}} J k^{\frac{7}{2}} T^{\frac{7}{2}}}{h^5 P_{H_2}} + \frac{E_{0H_2}}{N_A}, \tag{6}$$

wobei der Partialdruck $P_{H_2}$ in N m$^{-2}$ zu messen ist. Oszillationen brauchen bei molekularem Wasserstoff für $T = 348$ K bis auf die mit der Dissoziationsenergie zu erfassenden Nullpunktschwingungen [vgl. (5.1.2./5)] nicht berücksichtigt zu werden. Aus der Gleichgewichtsbedingung

$$2\mu_c(H_{ad}) = \mu_c(H_2) \tag{7}$$

folgt

$$\boxed{\frac{N}{N_0 - N} = \frac{h^{\frac{5}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{8\,(2\pi)^{\frac{7}{4}}\,\mu_{H_2}^{\frac{3}{4}}\,J^{\frac{1}{2}}\,(kT)^{\frac{7}{4}}\sinh^2\frac{\hbar\omega_{\|}}{2kT}\sinh\frac{\hbar\omega_{\perp}}{2kT}}\,e^{\frac{E_{0H_2}-2N_A\varepsilon_H}{RT}}}\,. \tag{8}$$

Dabei haben wir im vorliegenden Falle

$$\frac{E_{0H_2} - 2N_A\,\varepsilon_H}{RT} = \frac{\varepsilon_{H_2} + \dfrac{\hbar\omega_0}{2} - 2\varepsilon_H}{kT} = -\frac{\varepsilon_D\,(H_2) + 2\varepsilon_H}{kT} \tag{9}$$

zu schreiben, wobei $\varepsilon_D\,(H_2)$ die Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls, $\varepsilon_H$ die von Null verschiedene Grundenergie des adsorbierten Wasserstoffatoms bedeutet.
Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir aus Porenoberfläche und Zentrendichte für die Zahl der Adsorptionszentren in der Pore $N_0 = 6{,}32 \cdot 10^{10}$. Aus (8) ergibt sich damit

$$\frac{N}{6{,}32 \cdot 10^{10} - N} = \frac{(6{,}63 \cdot 10^{-34})^{\frac{5}{2}}\,(1{,}013 \cdot 10^{5})^{\frac{1}{2}}}{8 \cdot (2 \cdot 3{,}14)^{\frac{7}{4}} \left(\dfrac{2{,}02}{6{,}02 \cdot 10^{26}}\right)^{\frac{3}{4}} 0{,}47 \cdot 10^{-47}\,(1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 348)} \times$$

$$\times \frac{\exp\dfrac{(-4{,}47 + 2 \cdot 1{,}60)\,1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 348}}{\sinh^2\dfrac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 1{,}64 \cdot 10^{14}}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 348}\,\sinh\dfrac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 9{,}15 \cdot 10^{13}}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 348}} = 4{,}0.$$

Daraus folgt

$$\frac{N}{N_0} = 0{,}80 \qquad \text{bzw.} \qquad N = 5{,}1 \cdot 10^{10}.$$

Außer den bei dem vorhandenen Druck in der Pore anwesenden $6{,}6 \cdot 10^{11}$ Wasserstoffmolekülen sind im Gleichgewicht $5{,}1 \cdot 10^{10}$ Wasserstoffatome durch Adsorption gebunden. Die vorgenommene Gleichgewichtsuntersuchung macht keine Aussage über die Zeit, die vergeht, bis sich das Gleichgewicht einstellt.

### 5.1.10. Thermische Ionisation von Gasen — Saha-Gleichung

Wenn ein elektrisch geladenes oder ungeladenes Teilchen (z. B. ein Photon, Elektron, Ion oder Atom) auf ein Gasmolekül stößt, wird dieses mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ionisiert. Andererseits kann sich ein hinreichend langsames Elektron wieder mit einem Ion vereinigen und zu einem neutralen Molekül rekombinieren. Zwischen **Ionisation** und **Rekombination** bildet sich demzufolge ein statistisches Gleichgewicht aus.
In einem zur Werkstoffbearbeitung verwendeten Plasmastrahl werde Helium als Arbeitsgas verwendet. Die Temperatur betrage $T = 20\,000$ K. Berechnen Sie den Ionisationsgrad des Gases und den Anteil der zweifach ionisierten Atome. Die Ionisierungsspannung beträgt bei einfacher Ionisierung $U_{I1} = 24{,}48$ V, bei zweifacher Ionisierung $U_{I2} = 56{,}16$ V (vgl. Tafel 25).

**Lösung**

Das Ionisationsgleichgewicht kann als Spezialfall des Massenwirkungsgesetzes behandelt werden. Wir bezeichnen die sich einstellenden Ionisierungsgleichgewichte durch

$$A \rightleftarrows A^+ + e^-, \quad A^+ \rightleftarrows A^{++} + e^-, \ldots \tag{1}$$

Verwenden wir das Massenwirkungsgesetz in der Form (5.1./16), so erhalten wir das Gleichungssystem

$$\frac{c_0}{c_1 c_e} = K_p^{(1)}(T)P, \qquad \frac{c_1}{c_2 c_e} = K_p^{(2)}(T)P, \ldots \tag{2}$$

$c_0$ charakterisiert die relative Konzentration der neutralen, $c_i$ der $i$-fach ionisierten Teilchen, $c_e$ der Elektronen (vgl. 5.1./15).
Da das Gas als Ganzes **neutral** sein muß, gilt außer den Gleichungen (2) die Beziehung

$$c_e = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \cdots. \tag{3}$$

Ferner gilt auf Grund der Definition der relativen Konzentration

$$c_0 + c_1 + c_2 + \cdots + c_e = 1. \tag{3a}$$

Die Temperaturen liegen bei Ionisierungsvorgängen im allgemeinen so hoch, daß wir die Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes für sämtliche Komponenten einschließlich der Elektronen voraussetzen können. Wir haben daher im Falle einatomiger Gase mit Wärmekapazitäten $C_p = 5R/2$ und nach (5.1./22a) mit Chemischen Konstanten

$$\zeta = \ln \frac{g(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3} \tag{4}$$

zu rechnen (Druck in N m$^{-2}$). Der statistische Gewichtsfaktor hat für Elektronen den Wert zwei. Für die Massenwirkungskonstanten in (2) erhält man damit nach (5.1./27), $\nu_1 = 1, \nu_2 = -1$, $\nu_3 = -1$ gesetzt und $E_e = 0$ beachtet,

$$\ln K_p^{(n+1)}(T) = -\frac{5}{2} \ln T + \zeta_n - \zeta_{n+1} - \zeta_e - \frac{E_n - E_{n+1}}{RT}. \tag{5}$$

Als Ionisierungsenthalpie ergibt sich nach der van't Hoffschen Gleichung (5.1.3./7)

$$\Delta H_P^{(n+1)} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p^{(n+1)}(T)}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2} RT - (E_n - E_{n+1}).$$

Die Größe

$$H_{n+1} = E_{n+1} - E_n = U_{\mathrm{I}n+1}\, e \tag{6}$$

bezeichnet die Enthalpie der **$(n+1)$-ten Ionisation** am absoluten Nullpunkt, bezogen auf 1 kmol. $I_{n+1}/N_A$ gibt die Bindungsenergie des $(n+1)$-ten Elektrons an.

Wir setzen die Chemischen Konstanten entsprechend (5.1./22a) in (5) ein und berücksichtigen dabei $\mu_n = \mu_{n+1}$, $g_e = 2$. Damit folgt die

$$\text{Saha-Gleichung} \quad K_p^{(n+1)}(T) = \frac{g_n h^3 \exp\left(\frac{H_{n+1}}{RT}\right)}{2 g_{n+1} (2\pi\mu_e)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}} . \tag{7}$$

Nach Tafel 25 liegen die Ionisierungsspannungen für einfache Ionisation wesentlich unter denen für mehrfache Ionisation. Im Falle nicht zu hoher Temperaturen sind daher die Konzentrationen der mehrfach ionisierten Atome klein gegen die Konzentration der einfach ionisierten: $c_1 \gg c_2 \gg c_3 \cdots$. Man kann daher bis zu einer Temperatur der Größenordnung $10^4$ K

$$c_1 = c_e, \qquad c_0 + c_1 + c_e = 1 \tag{8}$$

voraussetzen. Unter dieser Annahme definiert man als **Ionisierungsgrad** $\alpha$ das Verhältnis der einfach ionisierten zur Gesamtzahl der Atome

$$\alpha = \frac{c_1}{1 - c_e} = \frac{c_1}{1 - c_1}. \tag{9}$$

Aus (8) und (9) folgt

$$c_0 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \qquad c_1 = \frac{\alpha}{1+\alpha}. \tag{10}$$

Damit erhält man aus der ersten Gleichung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} = P K_p^{(1)}(T) \qquad \text{bzw.} \qquad \boxed{\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + P K_p^{(1)}(T)}}} . \tag{11}$$

Werden Zahlen eingesetzt, ergibt sich

$$K_p^{(1)}(20000\,\mathrm{K}) = \frac{(6{,}63 \cdot 10^{-34})^3 \exp\left(\frac{24{,}48 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 10^4}\right) (\mathrm{N\,m^{-2}})^{-1}}{2(2 \cdot 3{,}14 \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31})^{\frac{3}{2}} (1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 10^4)^{\frac{5}{2}}} = 3{,}9 \cdot 10^{-4} (\mathrm{N\,m^{-2}})^{-1}. \tag{12}$$

Daraus folgt

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + 4 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \cdot 3{,}9 \cdot 10^{-4}}} = 0{,}081, \tag{13}$$

d. h., reichlich acht Prozent aller Heliumatome sind ionisiert.

Wie man aus (11) entnimmt, läßt sich der Ionisationsgrad steigern, wenn bei gleichbleibender Temperatur der Druck verringert wird. Damit erhöht sich die bei der Rekombination freiwerdende Enthalpie. Andererseits bewirkt eine Druckabnahme, daß die Menge ausströmenden Gases kleiner wird, wodurch sich die vom Plasmastrahl auf das zu bearbeitende Werkstück übertragene Wärmemenge verringert. Die optimale Lösung dieses Problems hängt von der Konstruktion des Plasmabrenners sowie von Materialeigenschaften ab.

Für die Massenwirkungskonstante des **Ionisierungsvorganges zweiter Ordnung** $He^+ \rightleftarrows He^{++} + e^-$ folgt

$$K_p^{(2)} = K_p^{(1)}\, e^{\frac{H_2 - H_1}{RT}}, \tag{14}$$

d. h. mit den vorgegebenen Zahlen

$$K_p^{(2)}(20000\ \mathrm{K}) = 3{,}6 \cdot 10^4\ (\mathrm{N\,m^{-2}})^{-1} \gg K_p^{(1)}(20000\ \mathrm{K}).$$

Hieraus erhält man für $\alpha^2 \ll 1$

$$\frac{K_p^{(1)}}{K_p^{(2)}} = \frac{c_0 c_2}{c_1^2} = \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2}\, c_2 = \frac{c_2}{\alpha^2}, \tag{15}$$

d. h. in Zahlen

$$c_2 = \alpha^2 \frac{K_p^{(1)}}{K_p^{(2)}} = (8{,}1 \cdot 10^{-2})^2\, \frac{3{,}9 \cdot 10^{-4}}{3{,}6 \cdot 10^4} = 7{,}1 \cdot 10^{-11}.$$

## 5.1.11. Bildung von Elektronen und Positronen bei Temperaturen $T \ll \frac{\mu_0 c^2}{k}$

Bei extrem hohen Temperaturen können Stöße zwischen Mikroteilchen zur Bildung von Elektronenpaaren führen, d. h., aus zwei $\gamma$-Quanten entsteht ein Elektron $e^-$ und ein Positron $e^+$. Das Positron ist in Gegenwart von Materie nur für kurze Zeit lebensfähig. Es vereinigt sich wieder mit einem Elektron, wobei die Ruhenergie und die kinetische Energie der beiden Masseteilchen vollständig in zwei Strahlungsquanten umgewandelt werden. Die Frequenz der erzeugten Strahlung ist durch das **Plancksche Quantengesetz**

$$\varepsilon = h\nu \tag{1}$$

und durch die **Einsteinsche Äquivalenzgleichung**

$$\varepsilon = \mu_0 c^2 \tag{2}$$

bestimmt.
Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentration der aus Strahlungsquanten gebildeten Elektronen und Positronen für $T = 10^8$ K, wenn zu Beginn des Strahlungsprozesses ein Elektronengas der Dichte $N_0^-/V = 10^9\ \mathrm{m^{-3}}$ vorhanden ist.

### Lösung

Wir betrachten ein Gas, das aus $N$ Mikroteilchen der Massenzahl eins besteht. Jedes dieser Teilchen besitze einen Spin mit $g$ Einstellmöglichkeiten. Nach (2.3.1./8) gilt für die Zustandssumme dieses Gases

$$Z = \left(\frac{g\,e\,V}{h^3 N} \sqrt{2\pi\mu_0 k T}^3\right)^N. \tag{3}$$

Diese aus der Boltzmann-Statistik abgeleitete Formel für die Zustandssumme von Mikroteilchen kann nach 4.1.3. auch für Elektronen und Positronen angewandt werden, wenn die Konzentration nicht zu hohe Werte erreicht. Bei der Zerstrahlung eines Elektronenpaares wird

auch die Ruhenergie umgewandelt. Wir haben diese mit zu berücksichtigen und erhalten aus (3) für die Freie Energie

$$F = N\mu_0 c^2 - NkT \ln \left[ \frac{gV(2\pi\mu_0 kT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} + 1 \right]. \tag{4}$$

Daraus folgt für das Chemische Potential

$$\mu_c = \frac{F + PV}{N} = -kT \ln \left[ \frac{gV(2\pi\mu_0 kT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} e^{-\frac{\mu_0 c^2}{kT}} \right]. \tag{5}$$

In den weiteren Betrachtungen beziehen wir sämtliche Größen auf $V = 1\ \mathrm{m}^3$. Die **Elektronenpaarbildung** und die zu ihr inverse **Zerstrahlung** können als Gleichgewicht eines statistischen Prozesses

$$e^- + e^+ \rightleftarrows \gamma \tag{6}$$

aufgefaßt werden. $\gamma$ charakterisiert die elektromagnetische Strahlung. Nach 4.2. ist das Chemische Potential eines Photonengases gleich Null. Demzufolge muß bei Vorliegen eines Phasengleichgewichtes auch das Chemische Potential des Elektronen- und des Positronengases den Wert Null haben:

$$\mu_{c+} + \mu_{c-} = 0. \tag{7}$$

Die mit dem Index + versehenen Größen bezeichnen im folgenden das Positronen-, die mit dem Index — versehenen Größen das Elektronengas. Soll der Logarithmus einer Größe den Wert Null haben, so muß diese Größe selbst gleich eins sein. Aus (7) ergibt sich daher

$$\boxed{N^+N^- = (N_0^- + \Delta N)\,\Delta N = \frac{g^2(2\pi\mu_0 kT)^3}{h^6} e^{-\frac{2\mu_0 c^2}{kT}}}. \tag{8}$$

Die Größe

$$\Delta N = \Delta N^- = \Delta N^+ = N^+ \tag{9}$$

gibt die Zahl der durch Strahlung gebildeten Elektronen bzw. Positronen an. Mit den vorgegebenen Zahlen erhalten wir

$$(10^9 + \Delta N)\,\Delta N = \frac{(4 \cdot 2\pi \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^8)^3}{(6{,}63 \cdot 10^{-34})^6} \exp\left(-\frac{2 \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31} \cdot 9 \cdot 10^{16}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^8}\right) \mathrm{m}^{-3} =$$
$$= 10^{15{,}83}\ \mathrm{m}^{-3}.$$

Daraus folgt

$$\Delta N = 10^{6{,}83}\ \mathrm{m}^{-3} = 6{,}7 \cdot 10^6\ \mathrm{m}^{-3}.$$

Die Konzentration der erzeugten Elektronen ist also klein gegen die bereits vorhandene. Insgesamt ist der Druck so klein, daß die Anwendung der BOLTZMANN-Statistik gerechtfertigt wird. Dagegen entnimmt man aus der numerischen Rechnung, daß mit zunehmender Temperatur auch die Zahl der erzeugten Elektronenpaare rasch ansteigt. Die Behandlung der Elektronenpaarbildung bei Temperaturen in der Größenordnung $T \approx \mu_0 c^2/k$ bzw. $T \gg \mu_0 c^2/k$ erfordert daher die Anwendung der Quantenstatistik.



## Aufgaben

A 5.1.1. Bestimmen Sie das Gleichgewicht der Reaktion $N_2 \rightleftarrows 2N$ bei $T = 3000$ K und $P = 20$ atm. Die Dissoziationsenergie beträgt $\varepsilon_D = 7{,}3$ eV. Das N-Atom ist im Grundzustand vierfach, das $N_2$-Molekül nicht entartet. $T_R = 2{,}9$ K, $T_0 = 3390$ K. Die relative Atommasse des Stickstoffs beträgt $A_r = 14{,}0$.

A 5.1.2. Bestimmen Sie zu A 5.1.1. die erforderliche Temperaturerhöhung zur Verdoppelung der Zahl dissoziierter Teilchen.

A 5.1.3. Wie groß ist die Zahl dissoziierter Stickstoffmoleküle in 1 $m^3$ Volumen bei $T = 1000$ K, $P = 1$ atm?

A 5.1.4. Berechnen Sie die aufzuwendende Energie für die Dissoziation eines Mols molekularen in atomaren Sauerstoff bei Normalverhältnissen. ($\varepsilon_D = 5{,}1$ eV)

A 5.1.5. Wie erhöht sich die Reaktionswärme der Reaktion $2\,O \rightarrow O_2$, wenn sich die Temperatur bei konstantem Druck von 273 K auf 2500 K erhöht? ($\omega_0 = 2{,}98 \cdot 10^{14}\ s^{-1}$)

A 5.1.6. Bestimmen Sie die Chemische Konstante des Chlors für Temperaturen, bei denen die Oszillationen noch nicht angeregt sind. ($J_{Cl_2} = 1{,}13 \cdot 10^{-45}$ kg m$^2$, $A_{Cl_2} = 35{,}5$)

A 5.1.7. Welche Chemischen Konstanten haben atomares Chlor und atomarer Wasserstoff? $A_{Cl} = 35{,}5$, $A_H = 1{,}01$. (Druck in atm)

A 5.1.8. Bestimmen Sie die Massenwirkungskonstante für die Wasserstoffdissoziation bei der Temperatur 25 °C. (Druck in atm, Werte nach Tafel 21)

A 5.1.9. Untersuchen Sie das Gleichgewicht der Reaktion $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$ in nullter Näherung. Für welche Temperatur beträgt der Partialdruck des NO 0,01 atm, wenn die Anfangsdrücke $P_{O_2} = 0{,}2$ atm, $P_{N_2} = 0{,}8$ atm betragen? (Bildungsenthalpien und Entropien nach Tafel 24)

A 5.1.10. Wieviel Wasserstoff ist einem Stadtgas mit der Anfangszusammensetzung 0,75 atm $H_2$, 0,15 atm CO, 0,10 atm $CO_2$ zuzusetzen, wenn infolge der Reaktion $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ bei 100 °C der Anteil des CO auf 1% reduziert werden soll? Die Rechnung ist in nullter Näherung durchzuführen.

A 5.1.11. Berechnen Sie die Entropieänderung bei der Reaktion $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$, wenn die Temperatur 25 °C und der Druck 1 atm beträgt. Oszillationen seien nicht angeregt. ($j_{H_2} = -3{,}68$, $j_{O_2} = 0{,}55$, $j_{H_2O} = -1{,}94$)

A 5.1.12.* Bestimmen Sie die Massenwirkungskonstante für die Jodwasserstoff-Reaktion $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$. Dabei sind konstante Wärmekapazitäten entsprechend Tab. 34 vorauszusetzen. Welche Ausbeute an Jodwasserstoff ergibt sich bei 450 K, wenn die Anfangskonzentrationen $n^0_{H_2} = 0{,}090$ kmol m$^{-3}$, $n^0_{J_2} = 0{,}010$ kmol m$^{-3}$ betragen?

Tabelle 34.

| Stoff | $C_p$ | $j$, Meßwert | $\varepsilon_D$ in eV |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 3,5 $R$ | −3,85 | 4,48 |
| $J_2$ | 4,5 $R$ | 3,02 | 1,54 |
| HJ | 3,5 $R$ | 0,69 | 3,11 |

A 5.1.13. Berechnen Sie den Anteil dissoziierten Wasserstoffes bei $T = 5000$ K, $P = 10$ atm.

A 5.1.14.* Wie verändert sich der Anteil dissoziierten Wasserstoffes bei $T = 5000$ K, wenn der Druck von $P = 10$ atm auf $P = 100$ atm erhöht wird?

A 5.1.15.* Berechnen Sie die Chemische Konstante des Wasserstoffs $H_2$ für $T = 3150$ K.

A 5.1.16. Spektroskopische Messungen ergeben für die Anharmonizitätskonstante des Sauerstoffmoleküls den Wert $x = 0{,}00965$, für die Kreisfrequenz der intermolekularen Schwingung $\omega_0 = 2{,}98 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$. Berechnen Sie daraus die Dissoziationsenergie $\varepsilon_D$.

A 5.1.17.* Berechnen Sie die Dissoziationsenergie von $H_2$ aus den Bildungsenthalpien nach Tafel 24.

A 5.1.18.* Bestimmen Sie die Massenwirkungskonstante der Reaktion $HCl + DBr \rightleftarrows DCl + HBr$ bei hohen Temperaturen (Oszillationen vollständig angeregt). Die Kernabstände der Moleküle sind dabei als unabhängig vom Isotop vorauszusetzen.

A 5.1.19. Wie groß ist der Ionisationsgrad des Argons bei $T = 14000$ K, wenn der Druck $P = 5$ at beträgt? Die Ionisierungsspannung des Argons beträgt 15,68 V.

A 5.1.20. Berechnen Sie den Anteil zweifach ionisierter Argonmoleküle bei der Temperatur 14000 K und dem Druck $P = 5$ at. Die Bindungsenergie des zweiten Elektrons beträgt für Argon 27,64 V.

A 5.1.21. Schätzen Sie den Grad thermischer Ionisation für eine Quecksilberatmosphäre bei 20 °C und 1 Torr ab. (Ionisierungsspannung für Quecksilber: 10,4 V)

A 5.1.22. Stellen Sie für $T \ll \frac{\mu_0 c^2}{k}$ die numerische Formel für die Dichte der aus Strahlungsquanten gebildeten Elektronen und Positronen bei Anwesenheit atomarer Elektronen auf.

A 5.1.23.* Berechnen Sie die Entropie der Positronen bei $T = 10^{11}$ K, bezogen auf $V = 1\ \text{m}^3$.

A 5.1.24.* Berechnen Sie für $T = 10^7$ K und $N_0^- = 10^3\ \text{m}^{-3}$ die Dichte der aus Strahlungsquanten gebildeten Elektronenpaare. Welche Dichte folgt für $T = 10^8$ K?

## 5.2. Physikalische Vorgänge in Lösungen

### E Einführung

Als Lösung definiert man ein homogenes Gemisch aus mehreren Stoffen. Diese werden in der Theorie der Lösungen als die **Komponenten** des Systems bezeichnet. Für ihre Zahl setzt man den Buchstaben $k$.

Die Komponenten können in verschiedenen Aggregatzuständen oder allgemeiner in verschiedenen **Phasen** auftreten. (Zum Beispiel können sich im festen Aggregatzustand zwei Phasen durch ihre verschiedenen Kristallstrukturen unterscheiden.) Für die Zahl der Phasen eines Systems setzt man die Größe $r$. Jede Phase enthält in

der Regel sämtliche Stoffe. Im Gleichgewichtszustand müssen nach den Ergebnissen des Abschnitts 3.3. die Temperatur $T$, der Druck $P$ und die Chemischen Potentiale jeder einzelnen Komponente in sämtlichen auftretenden Phasen übereinstimmen. Es muß somit das Gleichungssystem

$$\left.\begin{array}{l} \mu_{c1}^{0} = \mu_{c2}^{0} = \cdots = \mu_{cr}^{0}, \\ \mu_{c1}^{1} = \mu_{c2}^{1} = \cdots = \mu_{cr}^{1}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_{c1}^{k-1} = \mu_{c2}^{k-1} = \cdots = \mu_{cr}^{k-1}. \end{array}\right\} \quad (1)$$

erfüllt sein.

Der obere Index charakterisiert den Stoff bzw. die Komponente, der rechte untere Index die Phase.

Jede Zeile in (1) steht für $r - 1$ Gleichungen. Insgesamt umfaßt (1) also $(r - 1)k$ Gleichungen.

Das Chemische Potential $\mu_c$ einer Komponente repräsentiert eine Funktion von $k + 1$ Variablen: den $k - 1$ Verhältnissen der Teilchenzahlen $N_1/N_0$, $N_2/N_0$, ..., $N_{k-1}/N_0$, sowie dem Druck $P$ und der Temperatur $T$. Man kann also für jedes Chemische Potential schreiben

$$\mu_{c\varrho}^{\varkappa} = \mu_{c\varrho}^{\varkappa}\left(\frac{N_1}{N_0}, \frac{N_2}{N_0}, \ldots, \frac{N_{k-1}}{N_0}, P, T\right). \quad (2)$$

Als Unbekannte sind die $k - 1$ Verhältnisse der Teilchenkonzentrationen in den $r$ Phasen, der Druck $P$ und die Temperatur $T$ aufzufassen. Somit beträgt die Zahl der Unbekannten $r(k - 1) + 2$. Für die Zahl $f$ der frei wählbaren Größen folgt somit das

$$\textbf{Gibbssche Phasengesetz} \quad r(k - 1) + 2 - (r - 1)k = \boxed{k - r + 2 = f}. \quad (3)$$

In einem System aus $k$ Stoffen, die in $r$ verschiedenen Erscheinungsformen auftreten, kann man $k - r + 2$ Zustandsgrößen (Druck, Temperatur oder Verhältnisse der Teilchenzahlen) beliebig vorgeben.

**Beispiel 32**

Das System aus Eis, Wasser und Wasserdampf enthält $k = 1$ Komponenten in $r = 3$ Phasen. Für die Zahl der Freiheitsgrade erhält man aus (3)

$$f = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Druck und Temperatur sind also durch die Forderung des in drei Phasen auftretenden Stoffes festgelegt (Tripelpunkt, vgl. 3.3.).

Soll ein Stoff gleichzeitig in zwei Phasen auftreten, so kann man nach (3) Druck oder Temperatur frei wählen, die zweite Größe hängt von der Wahl der ersten ab. Der Druck des gesättigten Wasserdampfes ist also eine Funktion der Temperatur.

**Beispiel 33**

Bei zwei Komponenten, z. B. Kochsalz und Wasser, die in drei Phasen auftreten sollen, folgt nach der GIBBSschen Phasenregel

$$f = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Von den Variablen $N_{1I}/N_{0I}$, $N_{1II}/N_{0II}$, $N_{1III}/N_{0III}$, $P, T$ ist bei drei gleichzeitig auftretenden Phasen eine frei wählbar. Nimmt man also bei der Koexistenz einer flüssigen und zweier anderer Phasen eine bestimmte Konzentration $N_{1\text{fl}}/N_{0\text{fl}}$ der Kochsalzlösung an, so sind damit auch der Druck und die Temperatur festgelegt. Der Tripelpunkt, in dem alle drei Phasen stabil sind, ist somit von der Konzentration der Kochsalzlösung abhängig. Bei nur zwei Phasen, z. B. der flüssigen und der gasförmigen, ergibt sich aus (3) $f = 2$. Man kann hiernach für $k = 2$, $r = 2$ die Konzentration der Lösung und die Temperatur vorgeben. Der Sättigungsdruck ist jetzt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Lösungskonzentration abhängig.

**Beispiel 34**

Bei Zweikomponentensystemen können nach dem GIBBSschen Phasengesetz (3) maximal $r = 4$ Phasen koexistieren. Für das System Wasser—Äther gibt es für $\vartheta = -3{,}8\,°\text{C}$ einen Quadrupelpunkt, in dem die feste Phase praktisch reinen Eises mit der Gasphase und zwei flüssigen Phasen im Gleichgewicht steht. Die beiden flüssigen Phasen bestehen aus einer vorwiegend wässerigen Phase mit 12,8% Äther und einer vorwiegend ätherischen Phase mit 0,93% Wasser. Bei einer geringfügigen Änderung von Druck, Temperatur oder einer der Lösungskonzentrationen geht das Gleichgewicht aus vier Phasen verloren, eine der Phasen verschwindet.

Im GIBBSschen Phasengesetz sind als Komponenten alle Stoffe mitzuzählen, die unabhängig von anderen in verschiedenen Phasen existieren können.

**Beispiel 35**

Das System Wasser—Äther stellt zwei voneinander unabhängige Komponenten dar. Die das System bildenden Atome H, O, C dürfen dagegen nicht als unabhängige Komponenten behandelt werden, da sie stets zu $H_2O$ oder $C_4H_{10}O$ zusammengefaßt auftreten.

Bei der **Dissoziation in Ionen** hat man zu beachten, daß das System als Ganzes elektrisch neutral ist. In (1) ergibt sich daher bei auftretenden Ionen eine zusätzliche Gleichung, bzw. die Zahl $k$ auftretender Komponenten scheint um eins vermindert zu sein. Von $m$ Ionenarten sind bei auftretenden Ionen nur $m - 1$ als unabhängig zu zählen.

**Beispiel 36**

In einer Lösung aus Wasser, Kochsalz, Salzsäure werden die Ionen $Na^+$, $Cl^-$, $H^+$ gebildet und koexistieren neben $H_2O$. Die geringe Dissoziation $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ bleibe unberücksichtigt. Mit der Angabe der $Na^+$- und der $H^+$-Konzentration ist auch die $Cl^-$-Konzentration bestimmt. Man kann daher mit $H_2O$, $Na^+$, $H^+$ als unabhängigen Komponenten rechnen, d. h., es ist $k = 3$.

Legt man $P$ und $T$ fest, so ergibt sich als maximale Zahl der Phasen aus dem GIBBSschen Phasengesetz $r = 3$. Neben einer flüssigen Phase können daher höchstens noch zwei weitere Phasen auftreten.

In **verdünnten Lösungen** ist die Zahl $N_0$ der Moleküle des Lösungsmittels groß gegen die Zahl der gelösten Teilchen. Es gilt also

$$N_0 \gg \sum_{i=1}^{k-1} N_i, \tag{4}$$

wobei $i$ über alle im Lösungsmittel enthaltenen Substanzen zu erstrecken ist. Als Teilchenkonzentration $c_i$ definiert man analog (5.1./15)

$$c_i = \frac{N_i}{\sum_{j=0}^{k-1} N_j} \qquad (i = 1, \ldots, k-1). \tag{5}$$

Bei der Aufstellung der Zustandsgrößen einer Lösung hat man zwischen **schwachen und starken Elektrolyten** zu unterscheiden. Schwache Elektrolyte, wie z. B. Essigsäure, bilden eine derart geringe Zahl Ionen, daß man die auftretenden elektrischen Kräfte vernachlässigen kann. Dagegen zeigen starke Elektrolyte, wie Kochsalz, auch bei relativ starker Konzentration eine fast vollständige Dissoziation in Ionen, so daß sich die hierdurch bedingten Zusatzkräfte auf die physikalischen Zustandsgrößen deutlich auswirken.

Es wird vorausgesetzt, daß die Wechselwirkung zwischen den Molekülen der gelösten Substanzen gegen die Wechselwirkung mit den Molekülen des Lösungsmittels vernachlässigt werden kann. Zunächst werden **schwache Elektrolyte** betrachtet, deren Konzentration so gering ist, daß (4) gilt. Durch das Lösen eines Moleküls der Substanz $i$ wird in der Zustandssumme das Auftreten eines zusätzlichen Faktors $\Delta z_i$ bewirkt. Werden $N_i$ Moleküle gelöst, so ergibt sich wegen der möglichen $N_i!$ Vertauschungen für die Zustandssumme der Lösung

$$Z = Z^{(0)} \frac{(\Delta z_i)^{N_i}}{N_i!}. \tag{6}$$

$Z^{(0)}$ bezeichnet dabei die Zustandssumme des reinen Lösungsmittels. Aus (6) folgt für die Freie Energie, wenn man die Näherungsformel (2.1./8) anwendet,

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln Z^{(0)} + N_i kT \ln \frac{N_i}{\mathrm{e} \Delta z_i}. \tag{7}$$

Die Freie Energie der Lösung ist eine extensive Größe und infolgedessen eine Funktion ersten Grades bezüglich der Teilchenzahlen $N_0, N_1, \ldots, N_{k-1}$. Wegen der vorausgesetzten fehlenden Wechselwirkung zwischen den Substanzmolekülen muß $\Delta z_i$ proportional der Teilchenzahl $N_0$ des Lösungsmittels sein und kann in der Form

$$\Delta z_i = N_0 \, \mathrm{e}^{\frac{\psi_i(P,T)}{kT}} \tag{8}$$

dargestellt werden. Hieraus erhält man für die gesamte **Freie Energie der Lösung** nach (7)

$$F = F^{(0)} + N_i kT(\ln c_i - 1) + N_i \psi_i(P, T), \tag{9}$$

bzw., wenn $k - 1$ Substanzen gelöst sind,

$$\boxed{F = F^{(0)} + \sum_{i=1}^{k-1} [N_i kT (\ln c_i - 1) + N_i \psi_i (P, T)]}. \tag{10}$$

Dabei bezeichnet

$$F^{(0)} = -N_0 kT \ln Z^{(0)} \tag{11}$$

die Freie Energie des reinen Lösungsmittels. Aus (10) folgt unter Berücksichtigung von $c_i = N_i/N_0$ für das Chemische Potential des Lösungsmittels nach (5.1.1./10)

$$\boxed{\mu_{c_0} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_0}\right)_{T,V,N_j(j\neq 0)} = \mu_c^{(0)} - \sum_i c_i kT}. \tag{12}$$

Die Größe

$$\mu_c^{(0)} = \left(\frac{\partial F^{(0)}}{\partial N_0}\right)_{T,V} \tag{13}$$

gibt das Chemische Potential des reinen Lösungsmittels an. Für die Chemischen Potentiale der gelösten Substanzen ergibt sich

$$\boxed{\mu_{c_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j(j\neq i)} = kT \ln c_i + \psi_i (P, T)}. \tag{14}$$

Bei den **Lösungen starker Elektrolyte** bewirken die von den Ionen ausgehenden weitreichenden elektrischen Kräfte in der Freien Energie ein Zusatzglied

$$\boxed{F_{el} = -\frac{e^3}{12\pi} \frac{\left(\sum_i N_i Z_i^2\right)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\varepsilon^3 V kT}}} \tag{15}$$

(vgl. 5.2.7). Hierin bedeutet $Z_i$ die Zahl der Elementarladungen eines Ions der Sorte $i$, $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ gibt die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels an, $e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ As bezeichnet die Elementarladung. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Energien der elektrischen Wechselwirkung zwar nicht vernachlässigbar klein, jedoch noch immer klein gegen die thermischen Energien sind. Die abgeleiteten Formeln über die thermodynamischen Zustandsgrößen gelten unter den gleichen Voraussetzungen auch für **ionisierte Gase.**

Der Zerfall in Ionen bewirkt eine Vergrößerung der Zahl gelöster Teilchen und dadurch die Erhöhung des Lösungsdruckes. Gleichzeitig führen die elektrischen Kräfte jedoch zu einer Abnahme des Druckes, so daß scheinbar nur ein Teil der gelösten Moleküle des starken Elektrolyten zerfällt. Aus (15) folgt in Verbindung mit dem VAN'T-HOFFschen Gesetz für den bei der Lösung starker Elektrolyte wirksamen Lösungsdruck

$$P = RT\left[\frac{\sum_i n_i}{V} - \frac{\sqrt{N_A}}{24\pi}\left(\frac{e^2 \sum_i n_i Z_i^2}{\varepsilon V k T}\right)^{\frac{3}{2}}\right]. \tag{16}$$

Der zweite Summand in (16) geht auf die elektrischen Wechselwirkungskräfte zurück.

**Wasser** besitzt ebenso wie viele andere Lösungsmittel eine meßbare Dissoziation. Sie vollzieht sich nach der Dissoziationsgleichung

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O. \tag{17}$$

Zwischen den kmol-Zahlen $n_{H^+}$ und $n_{OH^-}$ der Ionen besteht nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\boxed{\frac{n_{H^+} n_{OH^-}}{n_{H_2O}} = K(T)}. \tag{18}$$

Die Größe $n_{H_2O}$ kann wegen der relativ kleinen Zahl dissoziierter Moleküle als konstant angesehen und gleich

$$n_{H_2O} = \frac{10^3}{18{,}02}\ \mathrm{kmol\ m^{-3}} \tag{19}$$

gesetzt werden. Damit ergibt sich für 25 °C

$$n_{H^+} n_{OH^-} = K(25\,°C)\, n_{H_2O} = K_{(H_2O)}(25\,°C) = 1{,}008 \cdot 10^{-14}\ \mathrm{kmol^2\,m^{-6}}. \tag{20}$$

In reinem, elektrisch neutralen Wasser der Temperatur 25 °C beträgt die Konzentration der Wasserstoffionen nach (20)

$$(n_{H^+})_0 = 1{,}004 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{kmol/m^3}. \tag{21}$$

**Saure Lösung** bedeutet ein Überwiegen der $H^+$-Ionen und daher wegen (20) $n_{H^+} > (n_{H^+})_0$, **alkalische Lösung** dagegen ein Überwiegen der $OH^-$-Ionen und daher $n_{H^+} < (n_{H^+})_0$.

Als $p$H-Wert definiert man

$$\boxed{pH = -\lg n_{H^+}}. \tag{22}$$

In neutraler Lösung ist nach (21) $p\mathrm{H} = 7$, saure Lösung bedeutet $p\mathrm{H} < 7$, alkalische Lösung $p\mathrm{H} > 7$.

Für die Lösung mehrerer Substanzen in einem Lösungsmittel gilt eine dem Massenwirkungsgesetz (5.1./16) entsprechende Beziehung zwischen den Konzentrationen $c_i = N_i/N_0$. Auch die VAN'T-HOFFsche Gleichung (5.1.3./7) läßt sich auf Lösungen anwenden, wobei $Q = -\Delta H$ als Lösungswärme zu interpretieren ist.

**P**

## Probleme

### 5.2.1. Raoultsche Gesetze der Gefrierpunkterniedrigung

Um die relative Molekülmasse eines Paraffins mit der Formel $C_mH_{2m+2}$ festzustellen, werden $m = 17{,}5$ g Paraffin in 1 l Benzol gelöst, und es wird bestimmt, welche Gefrierpunktveränderung auftritt. Hierfür erhält man $\Delta T = -0{,}55$ K. Für den Erstarrungspunkt des reinen Lösungsmittels ergibt sich unter den bestehenden Verhältnissen $T_E = 5{,}25\,°C = 278{,}68$ K, für die beim Gefrieren abgegebene Wärmemenge 30,39 kcal/kg. Wie lautet die Bruttoformel des gelösten Paraffins? (Dichte des Benzols $\varrho_{C_6H_6} = 0{,}879$ g cm$^{-3}$, relative Molekülmasse $M_{C_6H_5} = 78{,}05$)

**Lösung**

Es ist das Gleichgewicht für ein System aus $k = 2$ Komponenten und $r = 2$ Phasen zu untersuchen. Nach dem GIBBSschen Phasengesetz (5.2./3) besitzt das System $f = k + 2 - r = 2$ Freiheitsgrade. Von den vier variablen Größen $T$, $P$, $c_{fl}$, $c_f$ sind daher zwei frei wählbar ($c_{fl}$ und $c_f$ bezeichnen die Konzentrationen der gelösten Substanz in der flüssigen bzw. festen Phase). Legt man also außer $P$ eine der beiden Konzentrationen, z. B. $c_{fl}$, fest, so sind damit auch die Temperatur $T$ und die Konzentration $c_f$ der festen Phase bestimmt.
Nach (3.3./10) bzw. (5.2./1) müssen im Gleichgewicht die Chemischen Potentiale der festen und der flüssigen Phase sowohl beim Lösungsmittel als auch bei der gelösten Substanz übereinstimmen. Wir beziehen uns auf das Lösungsmittel. Es muß also gelten

$$\mu_{cfl}(P, T, c_{fl}) = \mu_{cfl}^{(0)}(P, T) - c_{fl}kT = \mu_{cf}^{(0)}(P, T) - c_f kT = \mu_{cf}(P, T, c_f). \quad (1)$$

Für das reine Lösungsmittel ist das Phasengleichgewicht durch

$$\mu_{cfl}^{(0)}(P(T), T) = \mu_{cf}^{(0)}(P(T), T) \quad (2)$$

bestimmt, wobei der Druck $P$ nach 3.3. von der Temperatur $T$ abhängt. Zum Erstarrungspunkt $T_E$ gehört somit der Sättigungsdruck $P_E = P(T_E)$.
TAYLORsche Entwicklung der Chemischen Potentiale gemäß

$$\mu_c^{(0)}(P, T) = \mu_c^{(0)}(P_E, T_E) + \frac{\partial \mu_c^{(0)}(P_E, T_E)}{\partial P}\Delta P + \frac{\partial \mu_c^{(0)}(P_E, T_E)}{\partial T}\Delta T \quad (3)$$

liefert wegen (2) aus (1)

$$\frac{\partial \mu_{cfl}^{(0)}(P_E, T_E)}{\partial T}\Delta T + \frac{\partial \mu_{cfl}^{(0)}(P_E, T_E)}{\partial P}\Delta P - c_{fl}kT =$$

$$= \frac{\partial \mu_{cf}^{(0)}(P_E, T_E)}{\partial T}\Delta T + \frac{\partial \mu_{cf}^{(0)}(P_E, T_E)}{dP}\Delta P - c_f kT. \quad (4)$$

Auf Grund des Zusammenhanges $G^{(0)} = N_A \mu_c^{(0)}$ zwischen der auf 1 kmol bezogenen Freien Enthalpie und dem Chemischen Potential gelten nach (2.3./20) die Beziehungen

$$\frac{\partial \mu_c^{(0)}(P,T)}{\partial T} = \frac{1}{N_A}\left(\frac{\partial G^{(0)}}{\partial T}\right)_P = -\frac{S^{(0)}}{N_A}, \quad \frac{\partial \mu_c^{(0)}(P,T)}{\partial P} = \frac{1}{N_A}\left(\frac{\partial G^{(0)}}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{N_A}. \tag{5}$$

Eingesetzt in (4), folgt

$$-\frac{S_{fl}^{(0)}}{N_A}\Delta T + \frac{V_{fl}}{N_A}\Delta P - c_{fl}kT = -\frac{S_f}{N_A}\Delta T + \frac{V_f}{N_A}\Delta P - c_f kT. \tag{6}$$

Nach (3.3./12) gibt

$$Q = H_f^{(0)} - H_{fl}^{(0)} = T(S_f^{(0)} - S_{fl}^{(0)}) \tag{7}$$

die Übergangswärme an. Damit erhalten wir aus (6)

$$\frac{Q}{T}\Delta T + (V_{fl} - V_f)\Delta P = (c_{fl} - c_f)RT. \tag{8}$$

Wir bestimmen die Änderung des Erstarrungspunktes infolge Lösung einer Substanz bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen, setzen also $P = P_E$, d. h. $\Delta P = 0$. Ist der gelöste Stoff in der festen Phase nicht lösbar, gefriert also die gelöste Substanz beim Erstarrungsprozeß aus, so gilt $c_f = 0$. Damit folgt aus (8) mit $c = c_{fl}$, $T = T_E$

$$\boxed{\Delta T = \frac{cRT_E^2}{Q}}. \tag{9}$$

Im festen Zustand ist die Entropie eines Körpers wegen des höheren Ordnungsgrades größer als im flüssigen Zustand (vgl. 3.3.). Die Größe $Q$ ist daher nach (7) negativ. Das gleiche gilt für die Größe $\Delta T$ nach (9). Der Lösungsprozeß ist mit einer Gefrierpunkterniedrigung verbunden. Man bezeichnet die Proportionalität der Gefrierpunkterniedrigung mit der Konzentration als **erstes**, den Zusammenhang mit der Schmelzwärme als **zweites Raoultsches Gesetz.**
Wegen

$$\varrho V = N_L M_L, \qquad m = N_S M_S, \qquad c = c_{fl} = \frac{N_S}{N_L}$$

($N_L$, $N_S$ Zahl der Moleküle des Lösungsmittels bzw. der gelösten Substanz, $M_L$, $M_S$ relative Molekülmassen) folgt aus (9), bei der Schmelzwärme die Umrechnung auf kmol beachtet,

$$\Delta T = \frac{M_L m R T_E^2}{M_S \varrho_L Q V} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{M_S = R\frac{mT_E^2}{\varrho \dfrac{Q}{M_L}\Delta T}}. \tag{10}$$

Werden Zahlen eingesetzt, erhalten wir

$$M_S = \frac{1{,}987 \cdot 17{,}5 \cdot 278{,}68^2}{0{,}879 \cdot 10^3 \cdot 30{,}39 \cdot 0{,}55} = 183{,}8.$$

$C_{13}H_{28}$ hat die relative Molekülmasse 184. Bei der Substanz handelt es sich also um dieses Paraffin.

### 5.2.2. Dampfdruckerniedrigung

In 1 l Tetrachlorkohlenstoff $CCl_4$ ($M_L = 153{,}8$) mit dem Siedepunkt 76,7 °C bei 1 atm werden $m_S = 20$ g Anilin $C_6H_5NH_2$ ($M_S = 93{,}06$) gelöst.
Berechnen Sie die hierdurch bedingte Veränderung $\Delta P$ des Sättigungsdruckes. Welche Siedepunktveränderung ergibt sich bei konstantem Druck $P = 1$ atm? ($\varrho_L = \varrho_{CCl_4} = 1{,}60$ g cm$^{-3}$, Siedewärme 46 kcal kg$^{-1}$)

**Lösung**

Wir beziehen uns auf Gleichung (5.2.1./8) und wenden diese auf den Übergang zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand an:

$$\frac{Q}{T}\,\Delta T + (V_g - V_{fl})\,\Delta P = (c_g - c_{fl})\,RT. \tag{1}$$

Die Temperatur $T$ wählen wir gleich der Siedetemperatur $T_S$ des reinen Lösungsmittels bei dem äußeren Druck $P = P(T_S)$, setzen also $\Delta T = 0$. Damit folgt aus (1)

$$\Delta P = \frac{(c_g - c_{fl})\,RT}{V_g - V_{fl}}. \tag{2}$$

Genähert kann man nach dem Gesetz für das ideale Gas

$$V_g = \frac{RT}{P} \gg V_{fl} \tag{3}$$

setzen und $c_g = 0$ annehmen. Für die Dampfdruckveränderung erhalten wir mit diesen Vereinfachungen

$$\boxed{\Delta P = -c\,\frac{RT}{V_g} = -cP(T_S)}\,. \tag{4}$$

Der Sättigungsdruck wird also durch die Lösung herabgesetzt.
Bleibt der Druck konstant, gilt also $\Delta P = 0$, so ergibt sich aus (1) für $c_g = 0$, $c_{fl} = c$

$$\boxed{\Delta T = -\frac{c}{Q}\,RT^2}\,. \tag{5}$$

Da $Q = H_{fl} - H_g$ eine negative Größe darstellt, ist $\Delta T$ positiv. Die gelöste Substanz bewirkt eine Erhöhung des Siedepunktes.

$$c = \frac{N_S}{N_L} = \frac{m_S M_L}{M_S \varrho_L V} \tag{6}$$

in (4) und (5) eingesetzt, liefert

$$\Delta P = -\frac{M_L m_S}{M_S V \varrho_L}\,P(T_S) \qquad \text{bzw.} \qquad \Delta T = -\frac{m_S R}{M_S V \varrho_L Q/M_L}\,T^2. \tag{7}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt als Änderung des Sättigungsdruckes

$$\Delta P = -\frac{153{,}8 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{93{,}06 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{3}}\, 1{,}0 \text{ atm} = -0{,}021 \text{ atm},$$

während sich für die Siedepunkterhöhung bei konstantem Druck

$$\Delta T = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}986 \cdot 349{,}9^{2}}{93{,}06 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{3} \cdot 46}\, \text{K} = 0{,}71 \text{ K}.$$

ergibt.

### 5.2.3. Osmotischer Druck, Lösungswärme, Löslichkeit

Tabelle 35 gibt die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser bei dem äußeren Druck $P = 1$ atm für verschiedene Werte der Temperatur an. Berechnen Sie den Lösungsdruck für die gesättigte Lösung. Wie groß ist die Lösungswärme bei der Lösung von 1 kmol Wasserstoff, wenn die Temperatur 25 °C und der Druck 4 atm beträgt? Welche Volumenänderung ergibt sich infolge des Lösungsprozesses?

Tabelle 35. Löslichkeit von $H_2$ in $H_2O$ für $P = 1$ atm
(maximale Zahl $n_g(H_2)$ der kmol Wasserstoff je m$^3$ Flüssigkeit)

| Temperatur in °C | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n_g(H_2)$ in $10^{-4}$ m$^{-3}$ | 9,51 | 8,61 | 7,92 | 7,28 | 6,83 | 6,39 |
| $P_{max}$ in $10^{-2}$ atm | 2,14 | 2,00 | 1,90 | 1,81 | 1,75 | 1,70 |

**Lösung**

Zur Ableitung des osmotischen Druckes aus dem Chemischen Potential werden entsprechend Bild 15 (Problem 2.1.9.) zwei Lösungen betrachtet. Sie enthalten beide das gleiche Lösungsmittel und die gleiche Substanz, jedoch sind die Konzentrationen $c_1$ und $c_2$ verschieden. Die halbdurchlässige Wand ist nur für das Lösungsmittel durchlässig; infolgedessen sind auch nur für das Lösungsmittel die Chemischen Potentiale auf beiden Seiten der Trennwand gleich. Dagegen verhindert die Trennwand den Ausgleich unterschiedlicher Konzentrationen der gelösten Substanz. Es besteht daher keine Gleichheit zwischen den Chemischen Potentialen des gelösten Stoffes, und auch der Druck ist in beiden Lösungen verschieden.
Die Gleichheit der Chemischen Potentiale des Lösungsmittels bedeutet nach (5.2./12), daß die Beziehung

$$\mu_{c0}(P_1, T) - c_1 kT = \mu_{c0}(P_2, T) - c_2 kT \tag{1}$$

besteht. Reihenentwicklung liefert in erster Näherung

$$\mu_{c0}(P_2, T) = \mu_{c0}(P_1, T) + \left(\frac{\partial \mu_{c0}}{\partial P}\right)_T (P_2 - P_1). \tag{2}$$

Nach (2.3./20) besteht die Gleichung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = N_0 \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial P}\right)_T = V. \tag{3}$$

Aus (2) und (3), eingesetzt in (1), erhält man

$$P_2 - P_1 = (c_2 - c_1)\,\frac{N_0 k T}{V}\,. \tag{4}$$

Der osmotische Druck $P_{\text{os}}$ einer Lösung folgt hieraus, indem man

$$c_2 = c = \frac{N}{N_0}\,, \qquad c_1 = 0 \tag{5}$$

setzt. Wir nehmen also, wie in Bild 15 zu Problem 2.1.9., auf der einen Seite das reine Lösungsmittel, auf der anderen Seite eine Lösung der Konzentration $c$ an. Es ergibt sich damit das **van't-Hoffsche Gesetz des osmotischen Druckes**

$$\boxed{P_{\text{os}} = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}}\,. \tag{6}$$

Der hiernach errechnete osmotische Druck geht aus Tabelle 35 hervor. Werden $\delta N$ Moleküle in Lösung gebracht, so ändert sich die Freie Enthalpie um

$$\delta G(P, T) = (\mu_{\text{cfl}} - \mu_{\text{cu}})\,\delta N\,, \tag{7}$$

wobei $\mu_{\text{cu}}$ und $\mu_{\text{cfl}}$ die Chemischen Potentiale der ungelösten und der gelösten Substanz bezeichnen. $\mu_{\text{cu}}$ hängt vom speziellen Zustand der ungelösten festen, flüssigen oder gasförmigen Substanz ab.

Für die gesättigte Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen der ungelösten und der gelösten Substanz. Es gilt daher

$$\delta G(P, T) = 0 \qquad \text{bzw.} \qquad \mu_{\text{cfl}} = \mu_{\text{cu}}\,. \tag{8}$$

Wird in der Flüssigkeit ein Gas mit konstanter molarer Wärmekapazität gelöst, so gilt nach (5.1./26) für das Chemische Potential der ungelösten Substanz eine Darstellung der Gestalt

$$\mu_{\text{cu}} = \frac{U_0}{N_{\text{A}}} + kT \ln P - \frac{C_p}{N_{\text{A}}}\,T \ln T - kT\zeta = \psi_{\text{u}}(T) + kT \ln P\,. \tag{9}$$

Das Chemische Potential der gelösten Substanz hat nach (5.2./14) die Form

$$\frac{\partial G}{\partial N} = \mu_{\text{cfl}} = \psi_{\text{fl}}(P, T) + kT \ln \frac{N}{N_0}\,, \tag{10}$$

wobei $N_0$ die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels bezeichnet. Für nicht zu große Werte des Druckes sind die Eigenschaften einer Flüssigkeit allgemein nur unbedeutend vom äußeren Druck $P$ abhängig, so daß man in erster Näherung

$$\psi_{\text{fl}}(P, T) = \psi_{\text{fl}}(T) \tag{11}$$

schreiben kann. (9) und (10) in (8) eingesetzt, ergibt für die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit das **Gesetz von Henry**

$$\boxed{c_{\max} = \frac{N_{\max}}{N_0} = \mathrm{e}^{\frac{\mu_{\text{cu}} - \mu_{\text{cfl}}}{kT}} = P\,\mathrm{e}^{\frac{\psi_{\text{u}}(T) - \psi_{\text{fl}}(T)}{kT}} = f(T)\,P}\,. \tag{12}$$

Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit ist hiernach in erster Näherung proportional dem äußeren Druck. Für die Änderung der Freien Enthalpie bei der Lösung von $\delta N$ Teilchen ergibt sich im Falle der ungesättigten Lösung aus (7)

$$\delta G = \left(\psi_{\text{fl}} + kT \ln \frac{N}{N_0} - \mu_{\text{cu}}\right) \delta N = kT \ln \frac{N}{N_{\max}} \delta N = kT \ln \frac{c}{c_{\max}} \delta N. \quad (13)$$

Die Enthalpieänderung $\delta H_P$ infolge des Lösungsprozesses berechnet sich nach (5.1.3./6):

$$\delta H_P = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta G}{T}\right)_P = kT^2 \delta N \left(\frac{\partial \ln c_{\max}}{\partial T}\right)_P. \quad (14)$$

Als **Lösungswärme** bei der Lösung von $N$ Teilchen bzw. $n$ kmol folgt somit

$$\boxed{Q_P = -\Delta H_P = -kNT^2 \left(\frac{\partial \ln c_{\max}}{\partial T}\right)_P = -nRT^2 \left(\frac{\partial \ln c_{\max}}{\partial T}\right)_P}. \quad (15)$$

Für die Veränderung des Volumens erhält man nach (2.3./20) unter Berücksichtigung des Gesetzes (12) von HENRY

$$\delta V = \left(\frac{\partial \delta G}{\partial P}\right)_T = -\frac{NkT}{P}. \quad (16)$$

Das Gas gelangt hiernach bei seiner Lösung in die Flüssigkeit, ohne daß diese ihr Volumen ändert.
Bei $\vartheta = 25\,°\text{C}$, $P = 4$ atm beträgt nach Tabelle 35 die Löslichkeit

$$c_{\max} = \frac{N_{\max}}{N_0} = \frac{4 \cdot 7{,}60 \cdot 10^{-4} \cdot 18}{1000} = 5{,}47 \cdot 10^{-5}.$$

Der natürliche Logarithmus steigt im vorgegebenen Intervall von 5 K um

$$\frac{\mathrm{d} \ln c_{\max}}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{c_{\max}} \frac{\mathrm{d}c_{\max}}{\mathrm{d}T} = \frac{1000 \cdot 4 \cdot (7{,}28 - 7{,}60) \cdot 10^{-4} \cdot 18}{4 \cdot 7{,}60 \cdot 10^{-4} \cdot 18 \cdot 1000 \cdot 5}\,\text{K}^{-1} = -8{,}42 \cdot 10^{-3}\,\text{K}^{-1}.$$

Damit folgt für die Lösungswärme bei der Lösung von 1 kmol Wasserstoff nach (15)

$$Q_P = 1{,}987 \cdot 298^2 \cdot 8{,}42 \cdot 10^{-3}\,\text{kcal} = 1486\,\text{kcal}.$$

## 5.2.4. Wechselseitige Beeinflussung von Dissoziationsgleichgewichten — Ostwaldsches Verdünnungsgesetz

Einer Lösung aus 0,1 mol/l Essigsäure (Dissoziationskonstante $K_1 = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$) werden 0,05 mol/l Benzoesäure ($K_2 = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$) zugesetzt. Bestimmen Sie das Dissoziationsgleichgewicht vor und nach Zusetzen der zweiten Säure.

### Lösung

Die Säure dissoziiert in der Lösung entsprechend der Formel

$$\text{AB} \rightleftarrows \text{A}^+ + \text{B}^-. \quad (1)$$

Es bezeichne $\alpha^{(i)}$ $(i = 1, 2)$ den Dissoziationsgrad der Säure, d. h. den Anteil dissoziierter Moleküle im Verhältnis zu den ursprünglich vorhandenen. $n^{(i)}$ gebe die Konzentration in kmol/m³ bzw. mol/l an. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt

$$\frac{n_{A+}^{(i)} n_{B-}^{(i)}}{n_{AB}^{(i)}} = K^{(i)} \qquad (i = 1, 2). \tag{2}$$

Wegen

$$n_{A+}^{(i)} = n_{B-}^{(i)} = \alpha n^{(i)}, \qquad n_{AB}^{(i)} = (1 - \alpha^{(i)}) n^{(i)} \tag{3}$$

folgt aus (2)

$$\boxed{\frac{\alpha^{(i)2}}{1 - \alpha^{(i)}} n^{(i)} = K^{(i)} \qquad \text{OSTWALDsches Verdünnungsgesetz}}\,. \tag{4}$$

Nähert sich $n^{(i)}$ dem Wert Null, so muß der Dissoziationsgrad $\alpha$ gegen eins gehen. Für hinreichend **starke Verdünnung** tritt also **vollständige Dissoziation** ein.
Im vorliegenden Fall ist $K^{(i)} \ll n^{(i)}$ und damit $\alpha^{(i)} \ll 1$, weshalb man genähert den Dissoziationsgrad durch

$$\alpha^{(i)} = \sqrt{\frac{K^{(i)}}{n^{(i)}}} \tag{5}$$

ausdrücken kann. Für die Essigsäurelösung ergibt sich mit den vorgegebenen Zahlen

$$\alpha^{(1)} = \sqrt{\frac{1{,}86 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} = 1{,}36 \cdot 10^{-2},$$

für die Benzoesäure

$$\alpha^{(2)} = \sqrt{\frac{6{,}5 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 3{,}6 \cdot 10^{-2}.$$

Sind beide Säuren in der Lösung vorhanden und dissoziieren sie hier mit einem Anteil $\beta^{(1)}$ bzw. $\beta^{(2)}$, so ist in beiden Dissoziationsgleichgewichten die gesamte Wasserstoffionenkonzentration zu berücksichtigen. Man erhält somit die Gleichungen

$$\frac{(n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)})\, n^{(1)}\beta^{(1)}}{n^{(1)}(1 - \beta^{(1)})} = K^{(1)}, \qquad \frac{(n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)})\, n^{(2)}\beta^{(2)}}{n^{(2)}(1 - \beta^{(2)})} = K^{(2)}. \tag{6}$$

Setzt man wieder $\beta^{(1)} \ll 1$, $\beta^{(2)} \ll 1$ voraus, so ergibt sich aus (5)

$$(n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)})\, \beta^{(1)} = K^{(1)}, \qquad (n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)})\, \beta^{(2)} = K^{(2)}\,. \tag{7}$$

und daraus

$$\boxed{\frac{\beta^{(1)}}{\beta^{(2)}} = \frac{K^{(1)}}{K^{(2)}}}\,. \tag{8}$$

Das Gleichgewichtssystem (7) nach $\beta^{(1)}$ und $\beta^{(2)}$ aufgelöst, liefert

$$\beta^{(1)} = \frac{\alpha^{(1)}}{\sqrt{1 + \dfrac{n^{(2)}}{n^{(1)}} \dfrac{K^{(2)}}{K^{(1)}}}} = \frac{K^{(1)}}{\sqrt{n^{(1)}K^{(1)} + n^{(2)}K^{(2)}}}, \tag{9}$$

$$\beta^{(2)} = \frac{K^{(2)}}{\sqrt{n^{(1)}K^{(1)} + n^{(2)}K^{(2)}}}. \tag{10}$$

Aus den mittleren Gliedern folgt $\beta^{(i)} < \alpha^{(i)}$. Durch Zugabe einer weiteren Säure wird also die vorhandene Säure in ihrem Dissoziationsgrad zurückgedrängt. Werden Zahlen eingesetzt, erhält man

$$\beta^{(1)} = \frac{1{,}86 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{0{,}1 \cdot 1{,}86 \cdot 10^{-5} + 0{,}05 \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-5}}} = 8{,}23 \cdot 10^{-3},$$

$$\beta^{(2)} = \frac{6{,}5 \cdot 10^{-5}}{1{,}86 \cdot 10^{-5}}\, 8{,}23 \cdot 10^{-3} = 2{,}88 \cdot 10^{-2}.$$

Die **schwächere Säure** mit dem kleineren Dissoziationsgrad wird hiernach **mehr zurückgedrängt** als die stärkere Säure mit dem größeren Dissoziationsgrad. In gleicher Weise verdrängt eine stärkere Säure die schwächere aus ihrem Salz.

### 5.2.5. Hydrolyse

Bei physiologischen Untersuchungen ist es häufig erforderlich, einer Lösung eine kleine, aber genau festgelegte Konzentration von H- oder OH-Ionen zuzusetzen. Da schwache Basen oder Säuren durch sekundäre Gegebenheiten, z. B. durch den Alkaligehalt beigemengter Mineralien oder des Gefäßes sowie durch den $CO_2$-Gehalt der Luft, beeinflußt werden, verwendet man hierfür hydrolysierende Salze, d. h. aus starker Base und schwacher Säure oder umgekehrt gebildete Neutralisationsprodukte (**Pufferlösung**). Diese sind gegen die genannten Störeinflüsse weniger empfindlich, da ihre Konzentration sehr hoch gewählt werden kann. Berechnen Sie die Konzentration der OH-Ionen für die Lösung von $n = 0{,}1$ mol/l Kaliumphenolat. Die Dissoziationskonstante des Phenols (schwache Säure) hat den Wert $K = K_{\mathrm{HR}} = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$.

#### Lösung

Das gelöste Salz AR dissoziiert gemäß

$$\mathrm{A}^+ + \mathrm{R}^- \rightleftarrows \mathrm{AR} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{n_{\mathrm{A}^+} n_{\mathrm{R}^-}}{n_{\mathrm{AR}}} = K_{\mathrm{AR}}. \tag{1}$$

Wir nehmen eine praktisch vollständige Dissoziation des Neutralsalzes an. Neben (1) besteht das Gleichgewicht der Dissoziation des Wassers

$$\mathrm{H}^+ + \mathrm{OH}^- \rightleftarrows \mathrm{H_2O} \qquad \text{bzw.} \qquad n_{\mathrm{H}^+} n_{\mathrm{OH}^-} = K_{(\mathrm{H_2O})} = n_{\mathrm{H_2O}} K_{\mathrm{H_2O}}. \tag{2}$$

Die Wasserstoffionen reagieren mit den Ionen des Säurerestes $\mathrm{R}^-$ gemäß

$$\mathrm{H}^+ + \mathrm{R}^- \rightleftarrows \mathrm{HR} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{n_{\mathrm{H}^+} n_{\mathrm{R}^-}}{n_{\mathrm{HR}}} = K_{\mathrm{HR}}. \tag{3}$$

In (2) und (3) muß die Konzentration der Wasserstoffionen den gleichen Wert haben. Dividiert man daher (2) durch (3), so folgt für die Konzentration der OH-Ionen

$$\frac{(n_{OH^-})\,(n_{HR})}{n_{R^-}} = \frac{n_{H_2O}\,K_{H_2O}}{K_{HR}} = \frac{K_{(H_2O)}}{K_{HR}}, \tag{4}$$

womit das Gleichgewicht der Reaktion

$$HR + OH^- \rightleftarrows H_2O + R^-$$

festgelegt ist. Die Zahl $n_{OH^-}$ muß gleich der Konzentration $n_{HR}$ der mit dem Säurerest verbundenen Wasserstoffionen sein. Damit folgt aus (4)

$$n_{OH^-} = \sqrt{\frac{K_{(H_2O)}\,n_{R^-}}{K_{HR}}} \tag{5}$$

und nach (2) für die Zahl der H-Ionen

$$n_{H^+} = \frac{K_{(H_2O)}}{n_{OH^-}} = \sqrt{\frac{K_{(H_2O)}\,K_{HR}}{n_{R^-}}}. \tag{6}$$

Zahlen eingesetzt, liefert aus (5), mit $n_R = 0{,}1$ kmol m$^{-3}$ gerechnet,

$$n_{OH^-} = \sqrt{\frac{10^{-14}\cdot 0{,}1}{1{,}3\cdot 10^{-10}}}\ \text{kmol m}^{-3} = 2{,}8\cdot 10^{-3}\ \text{kmol m}^{-3} = 0{,}0028\ \text{kmol m}^{-3}. \tag{5a}$$

Der **Hydrolysegrad** gibt an, welcher Anteil der in Lösung gegangenen Ionen des schwächeren Elektrolyten in die undissoziierte Form überführt wird:

$$\gamma = \frac{n_{HR}}{n} = \frac{n_{OH^-}}{n}. \tag{7}$$

Im vorliegenden Fall ist

$$\gamma = \frac{2{,}8\cdot 10^{-3}}{0{,}1} = 0{,}028,$$

d. h., 2,8% aller Kaliumionen $A^+$ reagieren nach der Gleichung (1). Für die Konzentration der Wasserstoffionen ergibt sich aus (6)

$$n_{H^+} = \frac{10^{-14}}{2{,}8\cdot 10^{-3}}\ \text{kmol m}^{-3} = 10^{-11{,}45}\ \text{kmol m}^{-3} \qquad \text{bzw.} \qquad pH = 11{,}45.$$

Die Lösung reagiert alkalisch, Phenolphthalein (Umschlaggebiet zwischen farblos und rot für $p$H-Werte zwischen 8,3 und 10) ist rot, Lackmus (Umschlaggebiet zwischen blau und rot für $p$H-Werte 6···8) blau gefärbt.

### 5.2.6. Debye-Radius

Eine Kochsalzlösung enthält 5 g NaCl je l Wasser. Berechnen Sie den Debye-Radius, und untersuchen Sie die Wirkung eines elektrisch geladenen Teilchens auf die Umgebung.

**Lösung**

Die Lösung sei soweit verdünnt, daß die NaCl-Moleküle vollständig in positive $Na^+$-Ionen und in negative $Cl^-$-Ionen zerfallen. Zwischen den Ionen bestehen elektrische Anziehungs- und Abstoßungskräfte. Gegenüber der Inneren Energie für neutrale Gasmoleküle tritt bei Ionen noch ein elektrischer Anteil hinzu.
Wir betrachten die Umgebung eines positiv geladenen Teilchens und bilden für jedes Raumelement das zeitliche Mittel der hierin auftretenden Ionen. Dabei wird man ein häufigeres Auftreten negativer Teilchen registrieren. Von der **zeitlichen** Mittelwertbildung gehen wir zur **räumlichen** über und ersetzen die unstetig verteilten Elementarladungen durch eine stetige räumliche Ladungsverteilung. Dabei verfahren wir wie folgt: Das betrachtete positiv geladene Ion erzeugt um sich herum ein elektrisches Feld mit dem Potential $\psi$. Ein Teilchen mit der Ladung $Ze^-$ besitzt in diesem Feld die potentielle Energie $Ze^- \psi$. Nach dem Gibbsschen Verteilungsgesetz ergibt sich daher für die Zahl der Teilchen mit Ladungen $Ze^-$ im Volumen $\mathrm{d}V$

$$\mathrm{d}N_- = C_- \mathrm{e}^{-\frac{Ze^-\psi}{kT}} \mathrm{d}V \qquad (e^- = -e^+ = -e)\,. \tag{1}$$

Ebenso erhält man für die Zahl der Teilchen mit Ladungen $Ze^+$

$$\mathrm{d}N_+ = C_+ \mathrm{e}^{-\frac{Ze^+\psi}{kT}} \mathrm{d}V\,. \tag{2}$$

Für $\psi \to 0$ muß sich gleichmäßige Verteilung ergeben. Daraus erhält man

$$C_- = \lim_{\psi \to 0} \frac{\mathrm{d}N_-}{\mathrm{d}V}, \qquad C_+ = \lim_{\psi \to 0} \frac{\mathrm{d}N_+}{\mathrm{d}V}. \tag{3}$$

Bei nur je einer Sorte positiver und negativer Ionen kann man demzufolge

$$C_- = C_+ = N_-/V = N_+/V = N/V \tag{4}$$

setzen, wobei $N$ die Zahl der elektrisch geladenen Teilchen einer Ionenart bezeichnet. Die Lösung als Ganzes ist elektrisch neutral. Als **Raumladungsdichte** $\varrho$ an einer Stelle mit dem Potential $\psi$ ergibt sich

$$\varrho = \frac{\mathrm{d}N_+ - \mathrm{d}N_-}{\mathrm{d}V} Ze = -\frac{2N\,Ze}{V} \sinh \frac{Ze\psi}{kT}. \tag{5}$$

Zwischen Ladungsdichte $\varrho$ und Potential $\psi$ besteht die **Poissonsche Differentialgleichung**

$$\Delta\psi = -\frac{\varrho}{\varepsilon}, \tag{6}$$

wobei $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ die Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Für Vakuum ist $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{As/Vm}$. Die Dielektrizitätszahl beträgt für die verdünnte Lösung $\varepsilon_r = 88$. (5) eingesetzt in (6), liefert

$$\Delta\psi = \frac{2N\,Ze}{V\varepsilon} \sinh \frac{Ze\psi}{kT}. \tag{7}$$

Wir setzen

$$\frac{Ze\psi}{kT} \ll 1 \tag{8}$$

voraus, so daß man $\sinh \frac{Ze\psi}{kT} = \frac{Ze\psi}{kT}$ annähern kann, und erhalten damit im kugelsymmetrischen Fall aus (6) und (7)

$$\Delta\psi = \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}r} = \frac{2NZe^2\psi}{\varepsilon VkT} = \frac{\psi}{D^2}. \tag{9}$$

Die Größe

$$\boxed{D = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{Z^2e^2}\frac{V}{2N}}}\,. \tag{10}$$

hat die Dimension einer Länge. Sie wird als **Debye-Hückel-Radius** oder auch kurz als **Debye-Länge** bezeichnet. $2N$ gibt die Gesamtzahl der vorhandenen Ionen im Volumen $V$ an.
Als allgemeine Lösung der Differentialgleichung (9) folgt

$$\psi = A\,\frac{\exp\left(-\frac{r}{D}\right)}{r} + B\,\frac{\exp\left(\frac{r}{D}\right)}{r}. \tag{11}$$

Der Koeffizient $B$ muß den Wert Null haben, da sich sonst mit zunehmender Entfernung ein über alle Grenzen wachsendes Potential ergibt. Den Koeffizienten $A$ bestimmen wir aus der Forderung, daß sich für kleine Werte $r$ das COULOMBsche Potential ergeben muß. Das führt auf

$$A = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon}. \tag{12}$$

Wir schreiben daher als Lösung der Gleichung (9)

$$\psi = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon r}\exp\left(-\frac{r}{D}\right). \tag{13}$$

Für Entfernungen $r \gg D$ klingt das Potential sehr rasch ab. Die um das betrachtete positive Ion sich ausbildende Wolke negativer Ladungen bewirkt somit für Entfernungen, die größer als die DEBYE-Länge sind, eine **Abschirmung** der positiven Ladung.
Im vorliegenden Fall ergibt sich aus der Masse gelöster Substanz für die Teilchenzahl bei vollständiger Dissoziation

$$N = N_+ = N_- = \frac{mN_\mathrm{A}}{M_\mathrm{r}} = \frac{5\cdot 10^{-3}\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}}{58{,}5}\,\mathrm{l}^{-1} = 5{,}15\cdot 10^{22}\,\mathrm{l}^{-1}.$$

Damit erhält man für die DEBYE-Länge aus (10)

$$D = \sqrt{\frac{8{,}854\cdot 10^{-12}\cdot 88\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300\cdot 10^{-3}}{(1{,}60\cdot 10^{-19})^2\cdot 2\cdot 5{,}15\cdot 10^{22}}}\,\mathrm{m} = 1{,}11\cdot 10^{-9}\,\mathrm{m}.$$

Setzt man $D = r$ in (8) ein, so folgt mit der Lösung (13), $Z = 1$ berücksichtigt,

$$\frac{Ze\,\psi(D)}{kT} = \frac{e^2 \exp(-1)}{4\pi\,\varepsilon\,D\,kT} = \frac{(1{,}60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 0{,}368}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 88 \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 0{,}21.$$

Die Bedingung (8) ist also im vorliegenden Fall für Felduntersuchungen mit Werten $r > D$ erfüllt.

## 5.2.7. Lösungsdruck eines starken Elektrolyten

Berechnen Sie den Lösungsdruck für eine Lösung aus 5 g/l NaCl und 10 g/l $Na_2SO_4$.

### Lösung

Bei der Aufstellung der thermodynamischen Zustandsfunktionen für einen starken Elektrolyten hat man die elektrischen Kräfte zwischen den dissoziierten Teilchen zu berücksichtigen. Zu den für elektrisch neutrale Partikel berechneten Zustandsgrößen tritt bei geladenen Teilchen in Lösung ein elektrisches Zusatzglied hinzu. Wir schreiben daher für die Freie Energie der Ionen

$$F = F_{\text{id}} + F_{\text{el}}. \tag{1}$$

Für $F$ gilt nach (2.3./16) die Differentialgleichung

$$F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = U. \tag{2}$$

Sie ist für $F_{\text{id}}$ erfüllt. Daher muß sie auch für $F_{\text{el}}$ gelten. Die homogene Gleichung (2) hat die Lösung $F^0_{\text{el}} = aT$. Zur Lösung der inhomogenen Gleichung (2) variieren wir die Konstante $a = a(T)$ und erhalten

$$-T^2\,\frac{\mathrm{d}a(T)}{\mathrm{d}T} = U_{\text{el}} \qquad \text{bzw.} \qquad a = -\int \frac{U_{\text{el}}}{T^2}\,\mathrm{d}T. \tag{3}$$

Damit folgt für den **elektrischen Anteil der Freien Energie**

$$F_{\text{el}} = -T \int \frac{U_{\text{el}}}{T^2}\,\mathrm{d}T. \tag{4}$$



Bild 66. Abschirmung einer positiven Ladung.

Um den elektrischen Anteil der Inneren Energie eines Ionengases zu berechnen, verwenden wir die Formel (5.2.6./13) für das Potential in der Umgebung einer positiven Ladung (vgl. Bild 66)

$$\psi = \frac{Ze}{4\pi\,\varepsilon r}\exp\left(-\frac{r}{D}\right) = \frac{Ze}{4\pi\,\varepsilon r} - \frac{Ze}{4\pi\,\varepsilon r}\left[1 - \exp\left(-\frac{r}{D}\right)\right] = \psi_+ + \psi_-. \tag{5}$$

Der erste Summand in (5) stammt von der Ladung des Ions mit der Ladung $Ze$ im Mittelpunkt, der zweite Summand von der um das betrachtete Ion gebildeten Ansammlung negativer Ladungen. An der Stelle des herausgegriffenen positiven Ions erzeugt die Ionenwolke nach (5) das Potential

$$\psi_-(0) = -\lim_{r\to 0} \frac{Ze}{4\pi\,\varepsilon r}\left[1 - \exp\left(-\frac{r}{D}\right)\right] = -\frac{Ze}{4\pi\,\varepsilon D}. \tag{6}$$

Es gibt die aufzuwendende Energie an, eine Ladung der Stärke eins aus dem Unendlichen an die Stelle des positiven Ions zu bringen, wenn dieses dort nicht vorhanden ist. Das positive Ion der Ladung $Ze^+$ besitzt demzufolge die Energie ($e = e^+ = -e^-$)

$$\varepsilon_{\text{el}} = Ze^+\psi(0) = -\frac{Z^2e^2}{4\pi\,\varepsilon D}. \tag{7}$$

Den gleichen Wert erhält man für ein herausgegriffenes negatives Ion. Für die elektrische Energie sämtlicher Ionen im Volumen $V$ ergibt sich

$$U_{\text{el}} = -\frac{1}{2}\,\frac{e^2\sum N_i Z_i^2}{4\pi\,\varepsilon D}. \tag{8}$$

Die Summe ist über sämtliche Ionenarten zu erstrecken. Dabei ist zu beachten, daß jedes Ion einmal als herausgegriffenes Teilchen, einmal als Bestandteil der Abschirmladung gezählt wird. Diese paarweise Wechselwirkung bedingt den Faktor 1/2.
Bezüglich der DEBYE-Länge hat man davon auszugehen, daß die POISSONsche Gleichung auf die Beziehung

$$\Delta\psi - \frac{1}{D^2}\,\psi = 0 \tag{9}$$

führt, wobei

$$D = \frac{\sqrt{\varepsilon V kT}}{e}\,\frac{1}{\sqrt{\sum\limits_i N_i Z_i^2}} \tag{10}$$

als DEBYE-Länge des Systems zu bezeichnen ist. Als elektrischen Anteil der Freien Energie erhält man somit aus (4)

$$\boxed{F_{\text{el}} = \frac{e\left(\sum\limits_i N_i Z_i^2\right)^{\frac{3}{2}}}{8\pi\sqrt{\varepsilon^3 Vk}}\,T\int\frac{\mathrm{d}T}{T^{\frac{5}{2}}} = -\frac{e^3}{12\pi}\,\frac{\left(\sum\limits_i N_i Z_i^2\right)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\varepsilon^3 VkT}} + C = -\frac{e^2\sum\limits_i N_i Z_i^2}{12\pi\,\varepsilon D} + C}\,. \tag{11}$$

$C$ bezeichnet die Integrationskonstante. Aus (11) lassen sich die elektrischen Zusatzglieder sämtlicher thermodynamischen Größen der Lösung eines Elektrolyten bestimmen. Nach (3.3./15) folgt für die Druckkorrektur infolge elektrischer Wechselwirkung

$$P_{\text{el}} = -\left(\frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{24\pi}\,\frac{e^3\left(\sum\limits_i N_i Z_i^2\right)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\varepsilon^3 V^3 kT}}. \tag{12}$$

Auf Grund des VAN'T-HOFFschen Gesetzes (2.1.9./11) erhält man für den osmotischen Druck von $\sum_i N_i$ elektrisch neutralen Teilchen

$$P_N = \frac{kT \sum_i N_i}{V}. \tag{13}$$

Bei Ionen mit den Konzentrationen $N_i/V$ und den Ladungen $Z_i e$, wobei die Ladungszahlen $Z_i$ positiv oder negativ sein können, folgt aus (12) und (13)

$$P_\mathrm{I} = kT \left[ \frac{\sum_i N_i}{V} - \frac{1}{24\pi} \left( \frac{e^2 \sum_i N_i Z_i^2}{\varepsilon V k T} \right)^{\frac{3}{2}} \right] = RT \left[ \frac{\sum_i n_i}{V} - \frac{\sqrt{N_\mathrm{A}}}{24\pi} \left( \frac{e^2 \sum_i n_i Z_i^2}{\varepsilon V k T} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \tag{14}$$

Bei vollständiger Dissoziation ergeben sich aus 5 g NaCl und 10 g $Na_2SO_4$ $4{,}24 \cdot 10^{22}$ $SO_4$-, $13{,}63 \cdot 10^{22}$ Na-, $5{,}15 \cdot 10^{22}$ Cl-Ionen.
Beachtet man, daß jedes $SO_4$-Ion zwei Elementarladungen trägt, so ergibt sich

$$\sum_i N_i Z_i^2 = 3{,}57 \cdot 10^{23}.$$

Damit erhält man für den Lösungsdruck der Ionen

$$P_\mathrm{I} = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 9{,}87 \cdot 10^{-6} \times$$
$$\times \left\{ \frac{2{,}30 \cdot 10^{23}}{10^{-3}} - \frac{1}{24 \cdot 3{,}14} \left[ \frac{(1{,}60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 3{,}57 \cdot 10^{23}}{88 \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \right]^{\frac{3}{2}} \right\} \text{atm} =$$
$$= 4{,}09 \cdot 10^{-26} (2{,}30 \cdot 10^{26} - 0{,}63 \cdot 10^{26}) \text{ atm} = 6{,}83 \text{ atm}.$$

Die Dissoziation der gelösten Substanz in Ionen bedingt eine Erhöhung des osmotischen Druckes gegenüber der Lösung neutraler Teilchen, da jedes Ion als selbständiges Mikroteilchen zu behandeln ist. Gleichzeitig bewirken die elektrischen Kräfte zwischen den Teilchen eine Reduzierung des Lösungsdruckes. Im vorliegenden Fall beträgt diese Korrektur trotz der relativ geringen Menge gelöster Substanz mehr als ein Viertel des bei Vernachlässigung der elektrischen Kräfte errechneten Wertes. Mit zunehmender Konzentration erhöht sich die Bedeutung des elektrischen Korrekturgliedes, da dieses proportional $(N/V)^{3/2}$ wächst, während der normale osmotische Lösungsdruck sich linear mit der Konzentration verändert (vgl. Bild 67).

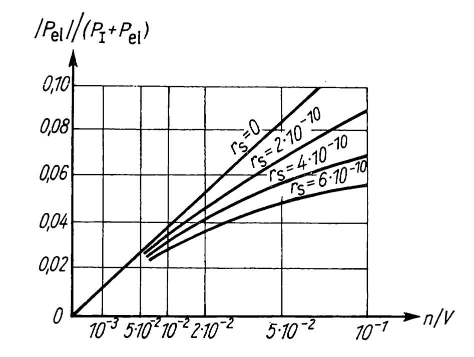



Bild 67. Die Korrektur des Lösungsdruckes infolge der elektrischen Kräfte. Für punktförmige Ionen gilt

$$\frac{|P_\mathrm{el}|}{P_\mathrm{I} + P_\mathrm{el}} = \frac{e^3}{24\pi} \frac{\sqrt{N_\mathrm{A}}}{\sqrt{k^3 T^3 \varepsilon_0^3}} \frac{\left(\sum_i n_i Z_i^2\right)^{\frac{3}{2}}}{V^{\frac{1}{2}} \sum_i n_i}.$$

Die Gerade stellt die Korrektur für $T = 0\,°C$, $\varepsilon = 88\,\varepsilon_0$, $n_1 = n_2 = n$, $Z_1 = -Z_2 = -1$ dar, wenn man die Ionen als punktförmig ansehen kann. In den darunter befindlichen Kurven wird die Abhängigkeit vom Wirkungsdurchmesser $2r_S$ gezeigt. (Nach [7], S. 407, Fig. 62).

**Anmerkung:** In den abgeleiteten Beziehungen wird die Gültigkeit der Differentialgleichung (5.2.6./9) entgegen der Voraussetzung (5.2.6./8) für den gesamten Raum angenommen. Rechnet man mit der genaueren Differentialgleichung (5.2.6./7), so ergibt sich für den Einfluß der elektrischen Kräfte ein etwas geringerer Wert als in den durchgerechneten Beispielen.

## 5.2.8. Osmotischer Druck in der Blutflüssigkeit

Im Innern roter Blutkörperchen herrscht ein Druck von 8 atm. Berechnen Sie, welche Masse Kochsalz einem Liter reinem Wasser zuzusetzen ist, wenn dieses in die Adern eines Patienten gefüllt wird. Für die Temperatur ist die normale Körpertemperatur 37 °C zu setzen. Die relative Molekülmasse des Kochsalzes beträgt $M_r = 58{,}45$.

### Lösung

Um zu verhindern, daß sich die Blutkörperchen infolge zu geringen Außendruckes aufblähen und zerplatzen, muß die Kochsalzlösung einen osmotischen Druck $P_{0s}$ besitzen, der zusammen mit dem Außendruck dem Innendruck der Blutkörperchen das Gleichgewicht hält. Es ist also ein osmotischer Druck von 7 atm zu fordern.
Erfolgt der Druckausgleich durch eine Kochsalzlösung, so hat man die Rechnung nach der Theorie starker Elektrolyte durchzuführen. Die Rechnung nach dem VAN'T-HOFFschen Gesetz (2.1.9./11) für neutrale Substanzen ergibt einen zu großen Wert der erforderlichen Kochsalzmenge. Entsprechend (5.2.7./14) erhalten wir für eine Substanz, die in zwei Arten einwertiger Ionen dissoziiert,

$$P_{\mathrm{I}} = \frac{2n\,RT}{V}\left[1 - \frac{\sqrt{N_{\mathrm{A}}}}{24\pi}\,\frac{e^3\sqrt{2n}}{(\varepsilon VkT)^{\frac{3}{2}}}\right]. \qquad (1)$$

$n$ gibt dabei die Zahl der Mol NaCl je l bzw. der Kilomol je m³ an. Mit den vorgegebenen Zahlen folgt

$$7 = 2n \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 310 \cdot 9{,}87 \cdot 10^{-6}\left(1 - 0{,}265\sqrt{\frac{273}{310}}\sqrt{2n}\right),$$

bzw. ausgerechnet und $m = M_r n = 58{,}45\,n$ eingeführt,

$$0{,}125\,m\left(1 - 0{,}0405\sqrt{m}\right) = 1. \qquad (2)$$

$m$ gibt die Masse gelösten Kochsalzes an.
Gleichung (2) hat die Lösung $\boldsymbol{m = 9{,}1}$. Man hat demzufolge 9,1 g/l (genauerer Mittelwert **8,9 g/l**) Kochsalz zuzusetzen, wenn man einem Patienten Wasser in die Adern füllt.

## 5.2.9. Gefrierpunkterniedrigung in der Lösung eines starken Elektrolyten

Einem Liter Wasser werden $m = 15$ g Kochsalz zugesetzt ($M_r = 58{,}45$). Berechnen Sie die Gefrierpunkterniedrigung.

**Lösung**

Nach (5.2.1./9) gilt bei einer nichtdissoziierten Lösungssubstanz für die Änderung des Erstarrungspunktes $T_E$

$$\Delta T = \frac{cRT_E{}^2}{Q}. \tag{1}$$

Darin bezeichnet

$$c = \frac{N_S}{N_L} = \frac{n_S}{n_L} \tag{2}$$

die Konzentration der Lösung, $Q < 0$ gibt die Schmelzwärme an. Der Lösungsdruck beträgt nach dem VAN'T-HOFFschen Gesetz

$$P = \frac{n_S RT}{V}. \tag{3}$$

Wird ein starker Elektrolyt gelöst, so erhält man nach (5.2.7./14) als Lösungsdruck

$$P_I = \left[\sum_i n_i - \frac{1}{24\pi}\sqrt{\frac{N_A}{V}}\left(\frac{e^2 \sum_i n_i Z_i{}^2}{\varepsilon kT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\frac{RT}{V}. \tag{4}$$

Wir haben hiernach in (1) bzw. (2) an Stelle von $n_S$ die in (4) in eckiger Klammer stehende Größe zu verwenden:

$$n_S \to \left[\sum_i n_i - \frac{1}{24\pi}\sqrt{\frac{N_A}{V}}\left(\frac{e^2 \sum_i n_i Z_i{}^2}{\varepsilon kT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]. \tag{5}$$

Bei NaCl, das in zwei einwertige Ionen zerfällt, erhalten wir demzufolge für die Gefrierpunktänderung

$$\Delta T = \frac{RT_E{}^2\left[2n_S - \frac{1}{24\pi}\sqrt{\frac{N_A}{V}}\left(\frac{2e^2 n_S}{\varepsilon kT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]}{n_L Q}. \tag{6}$$

Wie in (5.2.8.) ergibt sich, wenn als Lösungsmittel Wasser angenommen wird,

$$\Delta T = \frac{2n_S RT_E{}^2\left(1 - 0{,}265\sqrt{\frac{2n_S}{V}}\right)}{n_L Q}. \tag{7}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt aus (7), $n = \frac{m}{M_r}$ eingesetzt (vgl. 5.2.1.),

$$\Delta T = -\frac{2 \cdot 15 \cdot 1{,}986 \cdot 273^2\left(1 - 0{,}265\sqrt{\frac{2 \cdot 15}{58{,}45}}\right)}{58{,}45 \cdot 10^3 \cdot 80}\,\mathrm{K} = -0{,}77\,\mathrm{K}.$$

Nach dem RAOULTschen Gesetz für nichtdissoziierende Substanzen würde sich nur eine Gefrierpunkterniedrigung von 0,47 K ergeben. Die genaue Messung der Gefrierpunkterniedrigung ist einfacher durchzuführen als die Bestimmung des osmotischen Druckes. Daher kommt der Gefrierpunkterniedrigung eine erhöhte praktische Bedeutung zu.



## Aufgaben

A 5.2.1. Berechnen Sie die Gefrierpunkterniedrigung bei der Lösung von $m = 20$ g Anilin ($M_S = 93{,}06$) in 1 l Methylalkohol.

A 5.2.2. Berechnen Sie die Erniedrigung des Dampfdruckes bei 100 °C infolge der Lösung von 100 g Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ in 1 l Wasser. ($M_S = 180$)

A 5.2.3. Eine Legierung aus Magnesium und Silber beginnt bei $T = 905$ K unter Ausscheidung reinen Magnesiums zu erstarren. Die Schmelzwärme des reinen Magnesiums beträgt 46,5 kcal kg$^{-1}$, der Erstarrungspunkt liegt bei $T_E = 922$ K. Bestimmen Sie den Massenanteil des Silbers in der Legierung. ($A_{Mg} = 24{,}32$, $A_{Ag} = 107{,}9$)

A 5.2.4. Bei 1 atm und 0 °C beträgt die Löslichkeit von Stickstoff in Wasser 28,8 mg/l, bei 10 °C dagegen 22,6 mg/l. Berechnen Sie daraus die Lösungswärme bei der Lösung von 1 kmol Stickstoff für 0 °C.

A 5.2.5. Berechnen Sie den osmotischen Druck für eine Salzsäurelösung der Konzentration 0,05 mol/l bei 20 °C. Wie groß ist die Korrektur infolge der elektrischen Kräfte zwischen den Teilchen?

A 5.2.6. Welche Wassermenge ist erforderlich, um 1 kmol Stickstoff bei 0 °C und $P = 0{,}1$ atm zu lösen?

A 5.2.7. Berechnen Sie den maximalen osmotischen Druck infolge der Lösung von Stickstoff bei 0 °C und 1 atm.

A 5.2.8. In welcher maximalen Konzentration ist Stickstoff in Wasser bei 0 °C und 1 atm löslich?

A 5.2.9.* Ein Liter Wasser von 100 °C enthält 50 g Zucker gelöst. Welche minimale Arbeit ist zu leisten, um die Konzentration der Lösung zu verdoppeln? ($M_{Zu} = 342$)

A 5.2.10. Wie groß ist die Zahl der Wasserstoffionen je Liter Wasser bei 0 °C? ($\lg K_{(H_2O)} = -14{,}94$)

A 5.2.11. Welche Konzentration muß Ameisensäure (Dissoziationskonstante $K = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$) haben, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen denselben Wert haben soll wie eine 0,05molare Benzoesäure ($K = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$)?

A 5.2.12. Berechnen Sie den $p$H-Wert für eine 0,05normale Lösung Natriumazetat. Wie groß ist der Hydrolysegrad? Die Dissoziationskonstante der Essigsäure hat den Wert $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, $K_{(H_2O)} = 10^{-14}$.

A 5.2.13. In welcher Stärke hat man Kaliumcyanid zu lösen, um eine Rotfärbung von Phenolphthalein ($p\text{H} > 10$) zu bewirken? (Dissoziationskonstante der Blausäure: $K = 1{,}3 \cdot 10^{-9}$)

A 5.2.14. Stellen Sie eine Tabelle auf über den Hydrolysegrad für die Konzentrationen 1, 0,1, 0,01, 0,001 und die Werte $K = 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9}$.

A 5.2.15. Berechnen Sie die DEBYE-Länge für ein nach außen hin neutrales Plasma mit der Elektronenkonzentration $N/V = 10^{24}\,m^{-3}$ bei der Temperatur $T = 10^7$ K.

A 5.2.16. Berechnen Sie den Gefrierpunkt des Mittelmeerwassers mit dem Salzgehalt 38 g/l ($M_r = 60$).

A 5.2.17. Wie groß ist die DEBYE-Länge für eine Lösung aus 8 g/l NaCl und 30 g/l $CaCl_2$, wenn die Temperatur 20 °C beträgt?

A 5.2.18. Wie groß ist der osmotische Druck bei 20 °C in Ostseewasser (mittlerer Salzgehalt 12 g/l, $M_r = 60$)? Der Druck ist in atm anzugeben.

A 5.2.19.* Auf welche Ungleichung führt die Forderung, daß das elektrische Potential der Wechselwirkung zwischen den dissoziierten Teilchen klein sein soll gegen die thermische Energie?

A 5.2.20.* Stellen Sie die Formel für die umgesetzte Wärmemenge bei der Lösung von $\delta N$ Molekülen eines Stoffes unter konstantem Volumen auf.

## 5.3. Kinetik stoffumwandelnder Prozesse

### E Einführung

Um den Ablauf eines stoffumwandelnden physikalischen oder chemischen Prozesses zu berechnen, muß der **Reaktionsweg** bekannt sein. In vielen Fällen führt dieser über Zwischenprodukte und nicht direkt entsprechend der Bruttoformel von den Ausgangs- zu den Endprodukten.

**Beispiel 37**

Die Jodwasserstoffbildung $H_2 + J_2 \rightarrow 2\,HJ$ geht in einem Elementarakt vor sich, so wie sie durch die Bruttogleichung beschrieben wird. Dagegen erfolgt die **Chlorwasserstoffbildung** (Chlorknallgasreaktion) im wesentlichen in den Schritten (vgl. 5.3.6.)

$$\text{(I)}\ Cl_2 + E_{Str} \rightarrow 2\,Cl, \quad \text{(II)}\ Cl + H_2 \rightarrow HCl + H, \quad \text{(III)}\ H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl.$$

$E_{Str}$ bezeichnet die zum Start der Reaktion erforderliche Strahlungsenergie.

Ebenso vollzieht sich die Umwandlung **radioaktiver Stoffe** stets über die Aussendung von α- und β-Strahlen mit den Teilchen $^4_2\alpha$ und $^{\;0}_{-1}\beta$. So geht $^{238}_{92}U$ in der Reihenfolge $^{234}_{90}Th$, $^{234}_{91}Pa$ in $^{234}_{92}U$ über. Es kommt jedoch niemals zur Aussendung von 4 Neutronen, durch die sich die gleiche Umwandlung $^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{92}U$ vollziehen würde.
Das Fortschreiten einer Reaktion läßt sich aus der Konzentrationsänderung eines der Reaktionspartner messen. Ist der Umsatz für diesen bekannt, so kann er für die andern Reaktionsteilnehmer auf Grund der stöchiometrischen Beziehungen bestimmt werden.

**Beipsiel 38**

Beim kontrollierten Ablauf der Chlorwasserstoffbildung verringere sich durch die Teilreaktion I im Verlauf einer Stunde die Konzentration molekularen Chlors um ein Kilomol. In der gleichen Zeit erhöht sich nach I die Konzentration atomaren Chlors um zwei Kilomol.

An Stelle der Konzentration kann auch eine dieser proportionale Größe, z. B. die Teilchenzahl eines Reaktionspartners oder sein Partialdruck, betrachtet werden. Es bezeichne $n$ die Zahl der Kilomol eines Reaktionsteilnehmers. Als **Reaktionsgeschwindigkeit** definiert man

$$v_R = \frac{dn}{dt}. \tag{1}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in der Regel von der Konzentration aller beteiligten Stoffe sowie von der Temperatur $T$ abhängig:

$$v_R = f(n_1, n_2, \ldots, T). \tag{2}$$

Lassen sich die Meßergebnisse über die Änderung eines Reaktionspartners in der Form

$$\frac{dn_i}{dt} = kn_i^{m_i} \tag{3}$$

schreiben, so bezeichnet man in bezug auf diesen die Reaktion als von **$m_i$-ter Ordnung.** $k$ definiert **den Reaktionskoeffizienten.**

**Beispiel 39**

Reaktion erster Ordnung. Der Zerfall eines einheitlichen radioaktiven Stoffes, z. B. von Radium, verläuft nach dem Gesetz

$$-\frac{dn}{dt} = kn = \lambda n,$$

stellt also eine Reaktion erster Ordnung dar ($m$ ist gleich eins). Der Reaktionskoeffizient $k = \lambda$ wird in der Theorie des radioaktiven Zerfalls als Zerfallskonstante bezeichnet. Ebenso wie der radioaktive Zerfall einer Substanz geht der Abbau einer Reihe organischer Stoffe, z. B. von Alkohol und von Äther, im allgemeinen nach Reaktionen erster Ordnung vor sich.

Bei komplexen chemischen Prozessen ergeben sich auf Grund der einzelnen Teilschritte komplizierte kinetische Gleichungen. Es kann dann auch die Konzentration eines Stoffes maßgeblich sein, der an der eigentlichen Reaktion gar nicht beteiligt ist.

**Beispiel 40**

Für die Chlorknallgasreaktion $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$ gilt

$$\frac{dn_{HCl}}{dt} = k_{HCl}\frac{n_{Cl}^2}{n_{O_2}}.$$

Die Reaktion ist von nullter Ordnung bezüglich des Reaktionspartners $H_2$, von zweiter Ordnung in bezug auf die Chlorkonzentration, von minus erster Ordnung nach dem an der eigentlichen Reaktion unbeteiligtem Sauerstoff.

Als **Gesamtordnung** definiert man

$$m = \sum_i m_i . \tag{3a}$$

Im Beispiel 40 ist die Gesamtordnung $m = m_{Cl_2} + m_{H_2} + m_{O_2} = 2 + 0 - 1 = 1$. Die Gesamtzahl der Zusammenstöße zwischen den Molekülen zweier Gase ist nach 3.4. proportional den Konzentrationen beider Gase. Reaktionen

$$AB + CD \rightarrow AC + BD, \tag{4}$$

die durch Zusammenstöße zweier Moleküle vor sich gehen, laufen daher mit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dn_{AC}}{dt} = k n_{AB} n_{CD} \tag{4a}$$

ab, sofern nicht zusätzliche Einflüsse auftreten.

**Beispiel 41**

Im Falle der Jodwasserstoffbildung gilt

$$\frac{dn_{HJ}}{dt} = k_{HJ} n_{H_2} n_{J_2} .$$

Die Reaktion ist von der Gesamtordnung zwei. Wegen

$$n_{H_2} = n_{0H_2} - \frac{1}{2} n_{HJ}, \quad n_{J_2} = n_{0J_2} - \frac{1}{2} n_{HJ}$$

kann man auch schreiben

$$\frac{dn_{HJ}}{dt} = k_{HJ} \left(n_{0H_2} - \frac{1}{2} n_{HJ}\right) \left(n_{0J_2} - \frac{1}{2} n_{HJ}\right).$$

$n_{0H_2}$ und $n_{0J_2}$ geben die Anfangskonzentrationen des Wasserstoffes und des Jods an.

Bei den praktisch bis zum Verbrauch eines Reaktionspartners ablaufenden Prozessen spricht man von **vollständig verlaufenden Reaktionen.** Sie gehen vor sich, wenn im Gleichgewichtszustand nur verschwindend kleine Mengen eines Reaktionspartners verbleiben. Liegt das Gleichgewicht dagegen bei meßbaren Substanzmengen, so verläuft die Reaktion **unvollständig.** Man hat dann in der Geschwindigkeitsgleichung die Gegenreaktion zu berücksichtigen.
Es sei der Reaktionsverlauf in der einen Richtung durch die Gleichung

$$v_{R\,Hin} = \frac{d\vec{n}_i}{dt} = \vec{k} \vec{f} (n_1, \ldots, n_r), \tag{5a}$$

in der anderen durch

$$v_{\mathrm{R\,Rück}} = \frac{\mathrm{d}\overleftarrow{n}_i}{\mathrm{d}t} = \overleftarrow{k}\,\overleftarrow{f}\,(n_1, \ldots, n_r) \tag{5b}$$

dargestellt. $\vec{k}$ gibt den Geschwindigkeitskoeffizienten der Hin-, $\overleftarrow{k}$ den der Rückreaktion an. $\mathrm{d}\vec{n}_i$ kennzeichnet die Menge des durch die Hinreaktion in der Zeit $\mathrm{d}t$ neugebildeten, $\mathrm{d}\overleftarrow{n}_i$ die Menge des infolge der Rückreaktion zerfallenen Stoffes $i$ an. Diese Größen sind also keine Vektoren.
Für die resultierende Konzentrationsänderung ergibt sich

$$v_{\mathrm{R\,Hin}} - v_{\mathrm{R\,Rück}} = \frac{\mathrm{d}\vec{n}_i}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}\overleftarrow{n}_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \vec{k}\,\vec{f}\,(n_1, \ldots) - \overleftarrow{k}\,\overleftarrow{f}\,(n_1, \ldots). \tag{6}$$

Im **Gleichgewicht** muß

$$v_{\mathrm{R\,Hin}} = v_{\mathrm{R\,Rück}} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{6a}$$

erfüllt sein. Hieraus erhält man die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\overleftarrow{f}}{\vec{f}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K_c. \tag{7}$$

**Beispiel 42**

Die Bildung von Jodwasserstoff erfolgt gemäß

$$v_{\mathrm{R\,Hin}} = \frac{\mathrm{d}\vec{n}_{\mathrm{HJ}}}{\mathrm{d}t} = \vec{k}\; n_{\mathrm{J_2}} n_{\mathrm{H_2}}.$$

Der Zerfall geht nach dem Gesetz

$$v_{\mathrm{R\,Rück}} = \frac{\mathrm{d}\overleftarrow{n}_{\mathrm{HJ}}}{\mathrm{d}t} = \overleftarrow{k}\; n_{\mathrm{HJ}}^2$$

vor sich. Für die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion folgt

$$v_{\mathrm{R\,Hin}} - v_{\mathrm{R\,Rück}} = \frac{\mathrm{d}\vec{n}_{\mathrm{HJ}}}{\mathrm{d}_t} - \frac{\mathrm{d}\overleftarrow{n}_{\mathrm{HJ}}}{\mathrm{d}t} = \vec{k} n_{\mathrm{J_2}} n_{\mathrm{H_2}} - \overleftarrow{k} n_{\mathrm{HJ}}^2.$$

Daraus ergibt sich die Gleichgewichtskonstante (Massenwirkungskonstante)

$$K_{\mathrm{c}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{n_{\mathrm{HJ}}^2}{n_{\mathrm{J_2}} n_{\mathrm{H_2}}}.$$

Diese Gleichung erhält man für die Jod-Wasserstoff-Reaktion auch nach dem Massenwirkungsgesetz.

In einem Gemisch zweier Gase ist die Gesamtzahl der **Stöße** nach 3.4. außerordentlich groß. Würde selbst nur jeder zehnte oder hunderte Stoß zur Reaktion führen, so müßte eine Gasreaktion innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde vor sich gehen.

Das wird jedoch nur für sehr wenige Reaktionen bestätigt, z. B. für die Reaktion $Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H$, die massenspektroskopisch untersucht wurde. Dagegen gehen viele Gasreaktionen über Stunden und Tage vor sich. Das Auftreten gaskinetischer Stöße ist somit eine zwar notwendige Voraussetzung, jedoch keine hinreichende Bedingung für das Zustandekommen des chemischen Prozesses.
Soll eine Reaktion zwischen den Stoßpartnern entsprechend (4) eintreten, so müssen während des Stoßes die energetischen Bindungen der Ausgangsstoffe gelöst werden. Hierfür ist eine **Aktivierungsenergie** $\varepsilon_0$ aufzubringen. Das kann durch die Innere Energie der Stoßpartner oder durch Zuführung zusätzlicher Energie geschehen.

**Beispiel 43**

Bei der Jodwasserstoffbildung ist keine Zuführung äußerer Energie erforderlich. Die Aktivierungsenergie wird durch die Bewegungsenergie der Stoßpartner erbracht. Dagegen läuft die Reaktion $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ bei Zimmertemperatur in vollständiger Dunkelheit nur unmerklich langsam ab und wird erst durch Zuführung von Strahlungsenergie aktiviert. Die kinetische Energie ist also nicht ausreichend, die Bindung der Chlor- und Wasserstoffmoleküle zu lösen.

Durch die Aktivierungsenergie findet die mit zunehmender Temperatur entsprechend dem

$$\text{Gesetz von Arrhenius} \quad \frac{dn}{dt} \sim e^{-\frac{E_0}{kT}} \qquad (8)$$

vor sich gehende Steigerung des chemischen Umsatzes ihre Erklärung. Auf Grund des Gibbsschen Energieverteilungsgesetzes sind die Energien auf die stoßenden Moleküle nach einem Exponentialgesetz $\exp(-\varepsilon_0/kT)$ verteilt. Daher wächst der chemische Umsatz im wesentlichen nach (8). Die mit der Wurzel aus der Temperatur zunehmende Zahl der Stöße fällt im Vergleich dazu nur unwesentlich ins Gewicht.
Auch wenn man die für einen Reaktionsstoß erforderliche Aktivierungsenergie und die Energieverteilung nach dem Gibbsschen Gesetz berücksichtigt, ergibt sich bei der theoretischen Durchrechnung noch immer eine zu große Zahl von Reaktionsstößen gegenüber dem tatsächlichen Ablauf der Reaktion. Man nimmt daher an, daß auch bei Molekülen, die über die erforderliche Anregungsenergie verfügen, nicht jeder Stoß zur Reaktion führt, sondern daß die Teilchen in bestimmten Stellungen aufeinander treffen müssen. Als günstige Lage sieht man z. B. beim Zerfall von Jodwasserstoff einen Stoß in der Stellung

| H | → ← | H |
|---|---|---|
| J | → ← | J |

(vor dem Stoß)

| H | H |
|---|---|

| J | J |
|---|---|

(nach dem Stoß)

an, während eine Stellung

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | → | ← | J |
| J | → | ← | H |

für die Reaktion ungünstig ist. Die Abhängigkeit von der Stellung der stoßenden Moleküle wird durch den Stoßausbeutefaktor oder **sterischen Faktor** $\tau$ erfaßt, der ebenso wie die Aktivierungsenergie $\varepsilon_0$ von der Temperatur weitgehend unabhängig ist. Unter Berücksichtigung der Aktivierungsenergie und des sterischen Faktors erhält man aus (3.4./10) für die Zahl der Reaktionsstöße

$$\boxed{z^*_{\mathrm{AB,CD}} = \tau \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \sigma \bar{v}_{\mathrm{AB,CD}} N_{\mathrm{AB}} N_{\mathrm{CD}} = \frac{k^*_{\mathrm{AB,CD}}}{N_{\mathrm{A}}} N_{\mathrm{AB}} N_{\mathrm{CD}}}\,. \tag{9}$$

Dabei geben nach 3.4.

$$\sigma = (r_{\mathrm{AB}} + r_{\mathrm{CD}})^2 \pi \tag{9a}$$

und

$$\bar{v}_{\mathrm{AB,CD}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_{\mathrm{AB}}} + \frac{1}{M_{\mathrm{CD}}}\right)} \tag{9b}$$

den gaskinetischen Wirkungsquerschnitt und die mittlere relative Geschwindigkeit an.

Infolge der Reaktionsstöße (9) ändert sich die Konzentration des Stoffes AC um

$$\mathrm{d}n_{\mathrm{AC}} = \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{AC}}}{N_{\mathrm{A}}} = \frac{1}{N_{\mathrm{A}}} z^*_{\mathrm{AB,CD}} \,\mathrm{d}t = \frac{\tau \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \sigma \bar{v}_{\mathrm{AB,CD}} N_{\mathrm{AB}} N_{\mathrm{CD}}}{N_{\mathrm{A}}} \,\mathrm{d}t. \tag{10}$$

Aus dem Vergleich mit (4) folgt für den Geschwindigkeitskoeffizienten, wenn man $nN_{\mathrm{A}} = N$ beachtet,

$$k^*_{\mathrm{AB,CD}} = \vec{k} = N_{\mathrm{A}} \sigma \bar{v}_{\mathrm{AB,CD}} \tau \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}. \tag{11}$$

Im Falle konstanter Wirkungsquerschnitte ergibt das eine Temperaturabhängigkeit der Form

$$\vec{k} = \mathrm{const}\, \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \sqrt{T}. \tag{12}$$

Formel (11) setzt voraus, daß das stoßende Molekül die erforderliche Aktivierungsenergie bereits vor dem Stoß in Form Innerer Energie enthält (5.3.2./6). Ein davon etwas verschiedenes Modell liegt der **wellenmechanischen** Betrachtung von EYRING zugrunde. Danach werden die Moleküle als **Oszillatoren** behandelt. Die Atome führen mit einer Frequenz $\nu$ Schwingungen gegeneinander aus. Bei Überschreiten des erforderlichen Abstandes (vgl. Bild 30) kann das Molekül zerfallen. Die Wahr-

scheinlichkeit hierfür ist proportional der Frequenz

$$\nu \sim \frac{kT}{h}. \tag{13}$$

Da auch die Schwingungsenergie nach dem GIBBSschen Gesetz verteilt ist, folgt für den Geschwindigkeitskoeffizienten

$$\vec{k} = \text{const}\,\frac{kT}{h}\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}. \tag{14}$$

Außer der exponentiellen Abhängigkeit entsprechend dem Gesetz von ARRHENIUS erhält man somit eine zusätzliche lineare Veränderlichkeit mit der Temperatur. Schließlich kann man in einem dritten Modell annehmen, daß die Aktivierungsenergie während des Stoßes durch die Bewegungsenergie aufgebracht wird. Hieraus folgt bei konstantem Wirkungsquerschnitt für den Geschwindigkeitskoeffizienten ein Temperaturgesetz der Form [vgl. (5.3.2./16)]

$$\vec{k} = \text{const}\,\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{\sqrt{T}}. \tag{15}$$

Maßgeblicher Faktor der Temperaturabhängigkeit ist nach sämtlichen Modellen der Ausdruck $\exp(-\varepsilon_0/kT)$. Er führt im Logarithmus der Massenwirkungskonstanten zu einem Summanden $-E_0/RT$, in Übereinstimmung mit der chemischen Praxis. Je nach der Art der reagierenden Moleküle ergibt sich entsprechend dem zugrunde liegenden Modell außerdem im Geschwindigkeitskoeffizienten ein Faktor, der eine Temperaturabhängigkeit $T^\alpha$ enthält. Sie führt im Logarithmus der Massenwirkungskonstanten auf einen Summanden const $\cdot \ln T$. Er hängt davon ab, in welcher Form die erforderliche Aktivierungsenergie zugeführt wird. Wie man aus der Veränderlichkeit beider Glieder ersieht, tritt dieses Glied in seiner Bedeutung hinter dem Hauptglied zurück. Die Art der Stöße und die Form der Aktivierung sind somit gegenüber dem Betrag der Aktivierungsenergie von untergeordneter Bedeutung und können bei der Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten in erster Näherung vernachlässigt werden.

**Beispiel 44**

Die Reaktion $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ erfordert bei 285 K eine Aktivierungsenergie von $(6{,}1 \pm 1) \times \times 10^3$ kcal kmol$^{-1}$. Zwischen 285 K und 335 K ändert sich durch den Exponentialausdruck der Geschwindigkeitskoeffizient um den Faktor

$$\frac{\exp\left(-\dfrac{6{,}1\cdot 10^3}{1{,}986\cdot 335}\right)}{\exp\left(-\dfrac{6{,}1\cdot 10^3}{1{,}986\cdot 285}\right)} = 5{,}0.$$

Im Falle der Aktivierungsenergie $7{,}1 \cdot 10^3$ kcal kmol$^{-1}$ erhält man dagegen den Faktor 6,5. Die Ungenauigkeit bei der Vorausberechnung von $\vec{k}$ beträgt hiernach 30%. Der Faktor $T$ im Geschwindigkeitskoeffizienten verändert sich dagegen lediglich um $335/285 = 1{,}18$. Diese Änderung liegt innerhalb der Fehlergrenzen, die sich durch die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie ergeben.

Nach 5.1. läßt sich die Konstante des Massenwirkungsgesetzes entsprechend (5.1.6./5) durch die im Verlauf des Reaktionsprozesses sich ergebende Änderung der Freien Enthalpie ausdrücken:

$$\ln K_p = -\sum \frac{\nu_i}{RT} (H_i - TS_i) \quad \text{bzw.} \quad K_p{}^* = \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R}\right). \tag{16}$$

Die mit einem Stern versehenen Größen beziehen sich auf den aktivierten Zustand. Da man die Massenwirkungskonstante auf Grund von (7) als Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Hin- und Rückreaktion erhält, müssen sich auch $\overleftarrow{k}$ und $\vec{k}$ durch die Änderung der Freien Enthalpie ausdrücken lassen. Legt man das wellenmechanische Modell von EYRING zugrunde, so folgt für die Geschwindigkeitskoeffizienten

$$\boxed{\vec{k} = \vec{\varkappa} \frac{kT}{h} \mathrm{e}^{-\frac{\overrightarrow{\Delta H}^*}{RT}} \mathrm{e}^{\frac{\overrightarrow{\Delta S}^*}{R}}}, \qquad \boxed{\overleftarrow{k} = \overleftarrow{\varkappa} \frac{kT}{h} \mathrm{e}^{-\frac{\overleftarrow{\Delta H}^*}{RT}} \mathrm{e}^{\frac{\Delta S^*}{R}}}. \tag{17}$$

$\overrightarrow{\Delta H}^*$ und $\overrightarrow{\Delta S}^*$ bezeichnen dabei die Änderungen der Enthalpie und der Entropie im

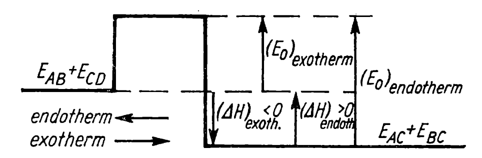


Bild 68. Schema der Aktivierungsenergie.

Prozeß der von links nach rechts verlaufenden aktivierten Reaktion (vgl. Bild 68), $\overleftarrow{\Delta H}^*$ und $\overleftarrow{\Delta S}^*$ beziehen sich auf den von rechts nach links verlaufenden Vorgang. Vergleich von (16) und (17) ergibt

$$\Delta H^* = \overrightarrow{\Delta H}^* - \overleftarrow{\Delta H}^*, \quad \Delta S^* = \overrightarrow{\Delta S}^* - \overleftarrow{\Delta S}^*.$$

Die Koeffizienten $\vec{\varkappa}$ und $\overleftarrow{\varkappa}$ gehen aus speziellen quantenmechanischen Untersuchungen hervor. Ihre im allgemeinen sehr komplizierte Berechnung läßt sich umgehen, wenn der Geschwindigkeitskoeffizient aus experimentellen Messungen für eine bestimmte Temperatur bekannt ist (vgl. 5.3.2.).



## Probleme

### 5.3.1. Radioaktivität

Die Messung der Dosisleistung eines radioaktiven Präparats ergibt die Werte nach Tabelle 36. Leiten Sie das Zerfallsgesetz ab.

Tabelle 36. Dosisleistung eines radioaktiven Präparats

| Zeit $t$ in Tagen | Dosisleistung $P_D$ in mR s$^{-1}$ |
|---|---|
| 0 | 138,5 |
| 10 | 133,9 |
| 20 | 129,5 |
| 30 | 125,3 |
| 40 | 121,3 |
| 50 | 117,5 |
| 60 | 113,9 |
| 70 | 110,4 |
| 80 | 107,0 |
| 90 | 103,9 |
| 100 | 101,1 |

**Lösung**

Die radioaktive Umwandlung vollzieht sich nach einem statistischen Zerfallsgesetz. Sämtliche radioaktiven Atome gleicher Art besitzen dieselbe Zerfallswahrscheinlichkeit. Demgemäß erhält man bei $N$ gleichartigen radioaktiven Atomen für die Zahl der Umwandlungen

$$\mathrm{d}N = -\lambda N \,\mathrm{d}t. \tag{1}$$

Das negative Vorzeichen ist zu wählen, da sich durch den radioaktiven Zerfall die betrachtete Substanz verringert. $\lambda$ wird als **Zerfallskonstante** bezeichnet. Der Geschwindigkeitskoeffizient $k$ ist also beim radioaktiven Zerfall identisch mit der Zerfallskonstanten $\lambda$.
Die Lösung der Differentialgleichung (1) lautet

$$N = N_0 \mathrm{e}^{-\lambda t}. \tag{2}$$

Hieraus folgt die **Halbwertzeit** $t_{1/2}$

$$\mathrm{e}^{-\lambda t_{1/2}} = \frac{1}{2} \quad \text{bzw.} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0{,}6931}{\lambda}. \tag{3}$$

Man kann also nach (3) die Zerfallskonstante $\lambda$ aus der Halbwertzeit $t_{1/2}$ berechnen.
Mit der Abnahme der radioaktiven Substanz ist eine Verringerung der Strahlungsleistung verbunden.
Die Menge der ausgesandten Strahlung wird in **Röntgeneinheiten** R gemessen. 1 R entspricht der Bildung von $2{,}08 \cdot 10^9$ Ionen in 1 cm$^3$ Luft. Als für den menschlichen Organismus noch verträgliche Menge wird mit einer Leistung von 0,1 R je Woche gerechnet. Das entspricht bei einer vierzigstündigen Arbeitswoche einer ständigen Dosisleistung von 0,7 µR/s.

Auf Grund des Zerfallsgesetzes (2) folgt für die Strahlungsleistung die Beziehung

$$L = L_0 e^{-\lambda t} \quad \text{bzw.} \quad \lg L = \lg L_0 - 0{,}4343\,\lambda t. \tag{4}$$

Trägt man den Logarithmus der Strahlungsleistung als Funktion der Zeit auf, so muß sich eine Gerade ergeben, wenn die strahlende Substanz aus Atomen einer Sorte besteht. Im vorliegenden Fall liefert die Korrelationsrechnung nach 1.4. keine Gerade. Man gelangt jedoch mit dem Ansatz

$$L = L_0 e^{-\lambda t} + L_1 \tag{5}$$

zum Ziele. Wir nehmen also an, daß Präparat besteht aus einer Substanz mit sehr großer Halbwertzeit von mindestens mehreren hundert Jahren und aus einer Substanz, deren Halbwertzeit nach Tagen gemessen werden kann. Die Kurve

$$\lg(L - L_1) = \lg L_0 - 0{,}4343\,\lambda t \tag{6}$$

stellt eine Gerade dar. Aus den Zahlenwerten in Tabelle 36 erhält man gemäß 1.4. die beste Näherung durch eine Gerade (6) für

$$L_1 = 43{,}4 \qquad L_0 = 95{,}1, \qquad \lambda = 5{,}0 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{d}^{-1}.$$

Daraus folgt nach (3) für die Halbwertzeit der rascher abklingenden Substanz

$$t_{1/2} = \frac{0{,}6931}{5{,}0 \cdot 10^{-3}}\,\mathrm{d} = 138{,}6\,\mathrm{d}.$$

Das entspricht der Halbwertzeit des Poloniums.

## 5.3.2. Bildungs- und Zerfallsreaktion zwischen zwei Molekülen

Die Messung der Jod-Wasserstoff-Reaktion

$$H_2 + J_2 \rightarrow 2\,HJ \quad \text{bzw.} \quad \frac{dn_0}{dt} = \vec{k}\, n_1 n_2 \tag{1}$$

$$(n_1 = n_{H_2},\ n_2 = n_{J_2},\ n_0 = n_{HJ})$$

ergibt bei $T_0 = 556$ K für den Geschwindigkeitskoeffizienten $\vec{k}$ die Größe

$$\vec{k}(556\,\mathrm{K}) = 4{,}45 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m^3\,kmol^{-1}\,s^{-1}}. \tag{2}$$

Bei dieser Temperatur werde für die Massenwirkungskonstante der Wert

$$K(556\,\mathrm{K}) = 7{,}9 \cdot 10^{-3}, \quad \lg K(556\,\mathrm{K}) = -2{,}10 \tag{3}$$

gemessen. Als Aktivierungsenergie in Richtung der Jodwasserstoffbildung wird die Größe $E_{12} = 40 \cdot 10^3$ kcal kmol$^{-1}$ festgestellt, in Richtung des Zerfalles $E_0 = 44 \cdot 10^3$ kcal kmol$^{-1}$. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskoeffizienten $\vec{k}$ und $\overleftarrow{k}$ der Bildung und des Zerfalls von Jodwasserstoff bei $T = 800$ K. Wie groß ist bei dieser Temperatur der Anteil an Jodwasserstoff, der in der ersten Minute der Reaktion zerfällt, wenn die Anfangskonzentration 0,01 kmol m$^{-3}$ beträgt? Welcher Wert ergibt sich bei der genannten Temperatur aus den Geschwindigkeitskoeffizienten für die Massenwirkungskonstante?

**Lösung**

Wir nehmen an, daß im Anfangszustand nur Jodwasserstoffmoleküle vorhanden sind. Der Zerfall wird durch Stöße zwischen den Molekülen bewirkt. Daher wird die Reaktion durch

$$2\,\mathrm{HJ} \rightarrow \mathrm{H_2} + \mathrm{J_2} \quad \text{bzw.} \quad -\frac{\mathrm{d}n_0}{\mathrm{d}t} = \overleftarrow{k}\, n_0^2 \tag{4}$$

dargestellt.
Wir gehen davon aus, daß die Anregungsenergie $E_0 = N_A \varepsilon_0$ (vgl. Potentialverlauf Bild 68) in Form Innerer Energie innerhalb des Moleküls gespeichert ist. Die Verteilung der Energie auf die einzelnen Moleküle erfolgt nach dem GIBBSschen Energieverteilungsgesetz (2.1./28), das wir in der Form

$$\frac{\mathrm{d}N_0}{N_0} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}\varepsilon} \tag{5}$$

schreiben. Ein Zerfall kann nur bei Molekülen erfolgen, deren **Innere Energie** eine gewisse Mindestenergie $\varepsilon_0$ übersteigt. Damit folgt aus (5) für die Zahl der Moleküle, deren Energie so hoch ist, daß sie für einen Zerfall in Frage kommen,

$$N_0{}^* = N_0 \frac{\int\limits_{\varepsilon_0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\int\limits_{0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}\varepsilon}\,. \tag{6}$$

Das untere Integral hat den Wert $kT$, das obere Integral ist gleich $kT \exp\,(\varepsilon_0/kT)$.
Somit erhalten wir für die Zahl angeregter Moleküle aus (6)

$$N_0{}^* = N_0\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = N_0\,\mathrm{e}^{-\frac{E_0}{RT}}. \tag{7}$$

Die experimentelle Auswertung der Stoßreaktion macht es erforderlich anzunehmen, daß nicht jedes gestoßene angeregte Molekül zerfällt, sondern daß auch noch die Art des Stoßes maßgeblich ist. Wir führen daher den sterischen Faktor $\overleftarrow{\tau} = \tau_0 \leqq 1$ in unsere Rechnung ein. Für die Zahl der je Zeit- und Raumeinheit stattfindenden Zerfallsreaktionen erhalten wir mit diesem

$$z_0{}^* = \tau_0 \sigma_0 \bar{v}_{\mathrm{rel}} N_0 N_0{}^* = \tau_0 \sigma_0 \bar{v}_{\mathrm{rel}} N_0{}^2\,\mathrm{e}^{-\frac{E_0}{RT}}. \tag{8}$$

Der Stoßquerschnitt $\sigma_0$ sei in erster Näherung als temperaturunabhängig vorausgesetzt. Aus (8) folgt für die Abnahme der kmol-Konzentration

$$-\frac{\mathrm{d}n_0}{\mathrm{d}t} = \frac{z_0{}^*}{N_A} = N_A \tau_0 \sigma_0 \bar{v}_{\mathrm{rel}} n_0{}^2\,\mathrm{e}^{-\frac{E_0}{RT}} = \overleftarrow{k}\, n_0{}^2. \tag{9}$$

Berücksichtigt man, daß die mittlere relative Geschwindigkeit nach (2.1.5./8) gemäß

$$\bar{v}_{\mathrm{rel}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_0}} \tag{10}$$

von der Temperatur abhängt, so folgt für den Geschwindigkeitskoeffizienten

$$\overleftarrow{k} = N_A \sqrt{\frac{8k}{\pi M_0}} \tau_0 \sigma_0 \, e^{-\frac{E_0}{RT}} \sqrt{T} = C_0 \, e^{-\frac{E_0}{RT}} \sqrt{T}. \tag{11}$$

$\mu_0$ bezeichnet die relative Masse der beiden zusammenstoßenden Moleküle. $C_0$ bedeutet eine Konstante, die sämtliche auftretenden Konstanten zusammenfaßt.

Um für die Massenwirkungskonstante der Jod-Wasserstoff-Reaktion die gleiche Form der Temperaturabhängigkeit wie nach 5.1. zu erhalten (vgl. A 5.1.12), gehen wir in der kinetischen Betrachtung davon aus, daß die Aktivierung der Wasserstoff- und der Jodmoleküle durch **Umwandlung kinetischer Energie** während des Stoßes erfolgt. Es können dann nur solche Stöße erfolgreich sein, bei denen die kinetische Energie der Relativbewegungen eine Schranke $\varepsilon_{12}$ übersteigt:

$$\frac{\mu_{12} v_{12}^2}{2} \geqq \varepsilon_{12} \tag{12}$$

($\mu_{12}$ relative Masse).

Die Geschwindigkeiten sind nach dem MAXWELL-BOLTZMANN-Gesetz (2.1.3./4) verteilt. Wir erhalten damit für die Zahl der Reaktionsstöße

$$z_{12}^* = \tau_{12} \sigma_{12} N_1 N_2 \int_{\sqrt{\frac{2\varepsilon_{12}}{\mu_{12}}}}^{\infty} v f(v) \, dv = \frac{4 \tau_{12} \sigma_{12} \sqrt{\mu_{12}^3} N_1 N_2}{\sqrt{\pi} \sqrt{2kT}^3} \int_{\sqrt{\frac{2\varepsilon_{12}}{\mu_{12}}}}^{\infty} v^3 e^{-\frac{\mu_{12} v^2}{2kT}} \, dv \tag{13}$$

($\tau_{12} = \vec{\tau}$ sterischer Faktor, $\sigma_{12}$ Stoßquerschnitt).

Mit der Transformation

$$\frac{\mu_{12} v^2}{2kT} = z \tag{14}$$

ergibt sich aus (13)

$$z_{12}^* = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{12}}} \tau_{12} \sigma_{12} N_1 N_2 \int_{\frac{\varepsilon_{12}}{kT}}^{\infty} z \, e^{-z} \, dz = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{12}}} \tau_{12} \sigma_{12} N_1 N_2 \, e^{-\frac{\varepsilon_{12}}{kT}} \left(1 + \frac{\varepsilon_{12}}{kT}\right). \tag{15}$$

Hierin kann man $\varepsilon_{12}/kT = E_{12}/RT \gg 1$ voraussetzen. Damit folgt

$$\vec{k} = \sqrt{\frac{8}{\pi \mu_{12}}} \tau_{12} \sigma_{12} \, e^{-\frac{E_{12}}{RT}} \frac{E_{12}}{\sqrt{kT}} = C_{12} \frac{1}{\sqrt{T}} \, e^{-\frac{E_{12}}{RT}}. \tag{16}$$

Gegenüber dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Zerfallsreaktion tritt also — abgesehen von konstanten Größen — ein Unterschied um den Faktor $T$ auf. Soll die Zerfallsreaktion (4) mit der Bildungsreaktion (1) im Gleichgewicht stehen, so muß

$$\overleftarrow{k} n_0^2 = \vec{k} n_1 n_2 \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{n_1 n_2}{n_0^2} \frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} = K \tag{17}$$

gelten, wobei $K$ die Massenwirkungskonstante angibt. Aus (11) und (16) erhält man für diese

$$K = \frac{\overleftarrow{k}}{\overrightarrow{k}} = \frac{\tau_0 \sigma_0}{\tau_{12} \sigma_{12}} \sqrt{\frac{\mu_{12}}{\mu_0}}\, RT\, \mathrm{e}^{-\frac{E_0 - E_{12}}{RT}} = \frac{C_0}{C_{12}}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_0 - E_{12}}{RT}}\, T. \tag{18}$$

Durch Logarithmieren erhalten wir hieraus

$$\lg K = -0{,}434\, \frac{E_0 - E_{12}}{RT} + \lg T + \lg \frac{C_0}{C_{12}}. \tag{19}$$

Infolge der speziellen Annahme über den Zerfall der auftretenden Moleküle ergibt sich für die Massenwirkungskonstante $K$ die gleiche Form der Abhängigkeit von der Temperatur wie nach A 5.1.12. Die bekannten Zahlen eingesetzt, folgt

$$\lg \frac{C_0}{C_{12}} = -2{,}10 + 0{,}434\, \frac{4000}{1{,}986 \cdot 556} - \lg 556 = -3{,}28. \tag{20}$$

Andererseits ergibt sich nach (2), (11) und (13)

$$\overrightarrow{k} = \frac{\overleftarrow{k}}{K} = \frac{C_0}{K}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_0}{RT}} \sqrt{T}. \tag{21}$$

Wenn man nach $C_0$ auflöst und Zahlen einsetzt, folgt

$$C_0 = \frac{4{,}45 \cdot 10^{-5} \cdot 7{,}9 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{556}} \exp\left(\frac{44 \cdot 10^3}{1{,}986 \cdot 556}\right) = 3{,}0 \cdot 10^9. \tag{22}$$

(20) liefert schließlich daraus

$$C_{12} = 5{,}6 \cdot 10^{12}. \tag{23}$$

Für $T = 800\,\mathrm{K}$ erhält man mit diesen Werten aus (11) für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Zerfallsreaktion

$$\overleftarrow{k}(800\,\mathrm{K}) = 3{,}0 \cdot 10^3\, \mathrm{e}^{-\frac{44000}{1{,}987 \cdot 800}} \sqrt{800}\ \mathrm{m^3\,kmol^{-1}\,s^{-1}} = 0{,}081\ \mathrm{m^3\,kmol^{-1}\,s^{-1}}. \tag{24}$$

Umgerechnet auf Mol, auf die Zeit in Minuten und auf das in der Chemie üblicherweise verwendete molare Volumen von 22,4 l folgt

$$\overleftarrow{k}(800\,\mathrm{K}) = \frac{0{,}081 \cdot 60}{22{,}4}\, 22{,}4\ \mathrm{l\,mol^{-1}\,min^{-1}} = 0{,}217 \cdot (22{,}4\ \mathrm{l\,mol^{-1}\,min^{-1}}). \tag{24a}$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Bildungsreaktion wird nach (16)

$$\overrightarrow{k}(800\,\mathrm{K}) = 2{,}2\ \mathrm{m^3\,kmol^{-1}\,s^{-1}} = 5{,}9 \cdot (22{,}4\ \mathrm{l\,mol^{-1}\,min^{-1}}). \tag{25}$$

Für den Anteil der in der ersten Minute zerfallenden Substanz folgt aus (1) mit dem numerischen Wert (24) für $n_0(0) = 0{,}01\ \mathrm{kmol\,m^{-3}}$

$$-\mathrm{d}n_0 = \overleftarrow{k}\, n_0^2\, \mathrm{d}t, \quad \text{in Zahlen} \quad -\mathrm{d}n_0 = 0{,}081 \cdot 10^{-4} \cdot 60\ \mathrm{kmol\,m^{-3}} =$$

$$= 4{,}86\ 10^{-4}\ \mathrm{kmol\,m^{-3}}.$$

Infolge der geringen Anfangskonzentration zerfallen in der ersten Minute nur knapp 5% des vorhandenen Jodwasserstoffes.
Aus $C_0$ und $C_{12}$ können bei bekanntem Wirkungsquerschnitt die sterischen Koeffizienten berechnet werden.

## 5.3.3. Zeitlicher Verlauf und Halbwertzeit einer chemischen Reaktion zweiter Ordnung

Jodwasserstoff der Temperatur $T = 556$ K zerfällt nach der Gleichung

$$-\frac{dn}{dt} = \overleftarrow{k} n^2 \tag{1}$$

mit

$$\overleftarrow{k} = 3{,}52 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}\ s^{-1}}.$$

Es werde angenommen, daß der entstehende Wasserstoff und das entstehende Jod sofort abgeführt werden, so daß nur Jodwasserstoff im Reaktionsraum verbleibt. Bestimmen Sie die Konzentration des Jodwasserstoffes in Abhängigkeit von der Zeit, wenn die Anfangskonzentration $n_0 = 0{,}5\ \mathrm{kmol\ m^{-3}}$ beträgt. Nach welcher Zeit ist die Hälfte und nach welcher Zeit sind drei Viertel der Substanz zerfallen?

### Lösung

Die Reaktion ist von zweiter Ordnung, da sie vom Quadrat der Konzentration abhängt. Wir integrieren die Differentialgleichung (1) durch Trennung der Variablen und erhalten

$$-\int_{n_0}^{n} \frac{dn}{n^2} = \overleftarrow{k} \int_0^t dt. \tag{2}$$

Die Integrale ausgewertet, folgt

$$\frac{1}{n(t)} - \frac{1}{n_0} = \overleftarrow{k} t, \tag{3}$$

bzw. aufgelöst nach der Konzentration $n(t)$,

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + n_0 \overleftarrow{k} t}. \tag{4}$$

50% der Substanz sind zerfallen für

$$\boxed{t = t_{1/2} = \frac{1}{n_0 \overleftarrow{k}}}. \tag{5}$$

Im Gegensatz zu den Reaktionen erster Ordnung ist bei Reaktionen zweiter Ordnung die Halbwertzeit von der Anfangskonzentration abhängig.
Für die Zeit $t = t_{1/4}$, bei der nur noch ein Viertel der ursprünglichen Substanz vorhanden ist,

folgt aus (4)

$$t_{1/4} = \frac{3}{n_0 \overleftarrow{k}}. \tag{6}$$

Zwischen Halb- und Viertelwertzeit besteht also die Beziehung

$$\boxed{t_{1/2} : t_{1/4} = 1:3}. \tag{7}$$

Diese Beziehung und die Abhängigkeit der Halbwertzeit von der Konzentration sind kennzeichnend für Reaktionen zweiter Ordnung.
Im vorliegenden Fall folgt aus (5) für die Halbwertzeit

$$t_{1/2} = \frac{1}{0{,}5 \cdot 3{,}52 \cdot 10^{-7}}\ \mathrm{s} = 65{,}8\ \mathrm{d}$$

und für die Viertelwertzeit

$$t_{1/4} = 197\ \mathrm{d}.$$

### 5.3.4. Bruttogeschwindigkeit einer chemischen Reaktion

Bestimmen Sie den zeitlichen Ablauf der Bildung von Jodwasserstoff aus Jod und Wasserstoff bei der Temperatur $T = 781$ K. Die Anfangskonzentrationen betragen $a = n_{0\mathrm{H_2}} = 0{,}1\ \mathrm{kmol\ m^{-3}}$, $b = n_{0\mathrm{J_2}} = 0{,}1\ \mathrm{kmol\ m^{-3}}$, $c = n_{0\mathrm{HJ}} = 0$. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Zerfallsreaktion des HJ beträgt $\overleftarrow{k} = 0{,}0396\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}\ s^{-1}}$, für die Bildungsreaktion $\overrightarrow{k} = 1{,}34\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}\ s^{-1}}$. In welcher Zeit wird die Hälfte der vorhandenen Substanz in Jodwasserstoff umgewandelt? Bestimmen Sie aus der kinetischen Betrachtung das Gleichgewicht der Reaktion.

**Lösung**

Der gesamte chemische Prozeß setzt sich aus einer Bildungsreaktion

$$\mathrm{H_2 + J_2 \rightarrow 2\,HJ} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{n}_{\mathrm{HJ}}}{\mathrm{d}t} = \overrightarrow{k} n_{\mathrm{J_2}} n_{\mathrm{H_2}} \tag{1}$$

und einer Zersetzungsreaktion

$$\mathrm{2\,HJ \rightarrow H_2 + J_2} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\mathrm{d}\overleftarrow{n}_{\mathrm{HJ}}}{\mathrm{d}t} = \overleftarrow{k} n_{\mathrm{HJ}}^2 \tag{2}$$

zusammen. Wir setzen die Jodwasserstoffkonzentration $n_{\mathrm{HJ}} = y$. Die Bildung von 1 kmol HJ ist mit dem Verschwinden von $^1/_2$ kmol $J_2$ und $^1/_2$ kmol $H_2$ verbunden. Daher gilt

$$n_{\mathrm{H_2}} = n_{0\mathrm{H_2}} - \frac{1}{2} n_{\mathrm{HJ}} = a - \frac{y}{2}, \quad n_{\mathrm{J_2}} = n_{0\mathrm{J_2}} - \frac{1}{2} n_{\mathrm{HJ}} = b - \frac{y}{2}. \tag{3}$$

Die entstehende Menge an Jodwasserstoff folgt gemäß

$$n_{\mathrm{HJ}} = y = \overrightarrow{n}_{\mathrm{HJ}} - \overleftarrow{n}_{\mathrm{HJ}}. \tag{4}$$

Aus (1) und (2) ergibt sich damit in Verbindung mit (3) die Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = \vec{k}\left(a - \frac{y}{2}\right)\left(b - \frac{y}{2}\right) - \overleftarrow{k}y^2. \tag{5}$$

Umgeformt und integriert folgt entsprechend den vorliegenden Anfangsbedingungen

$$\int\limits_0^y \frac{\mathrm{d}y}{\left(\frac{\vec{k}}{4} - \overleftarrow{k}\right)y^2 - \frac{\vec{k}}{2}(a+b)y + \vec{k}ab} = \int\limits_0^t \mathrm{d}t. \tag{6}$$

Nach Auswerten erhält man

$$t = \frac{1}{2\sqrt{\Delta}}\left[\ln\frac{\sqrt{\Delta} + \frac{\vec{k}}{4}(a+b) - \left(\frac{\vec{k}}{4} - \overleftarrow{k}\right)y}{-\sqrt{\Delta} + \frac{\vec{k}}{4}(a+b) - \left(\frac{\vec{k}}{4} - \overleftarrow{k}\right)y} - \ln\frac{\sqrt{\Delta} + \frac{\vec{k}}{4}(a+b)}{-\sqrt{\Delta} + \frac{\vec{k}}{4}(a+b)}\right] \tag{7}$$

mit

$$\Delta = \frac{\vec{k}^2}{16}(a-b)^2 + \vec{k}\,\overleftarrow{k}ab.$$

Im vorliegenden Fall ergibt die numerische Rechnung

$$\sqrt{\Delta} = 0{,}023, \quad \frac{\vec{k}}{4}(a+b) = 0{,}067, \quad \frac{\vec{k}}{4} - \overleftarrow{k} = 0{,}295.$$

Als Halbwertzeit erhält man aus (7), $y = 0{,}1$ eingesetzt,

$$t_{1/2} = 15{,}2\ \mathrm{s}.$$

Die Zeit bis zur Einstellung des **Gleichgewichtzustandes** ist theoretisch unendlich groß. Das bedeutet, daß der Nenner im ersten Summanden (7) verschwinden muß. Daraus folgt für die Konzentration des Jodwasserstoffes im Gleichgewicht

$$y = \frac{\frac{\vec{k}}{4}(a+b) - \sqrt{\Delta}}{\frac{\vec{k}}{4} - \overleftarrow{k}} = \frac{K(a+b) - \sqrt{K^2(a-b)^2 + 16Kab}}{K-4} \tag{8}$$

mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}. \tag{9}$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt

$$\frac{y^2}{\left(a - \frac{y}{2}\right)\left(b - \frac{y}{2}\right)} = K, \tag{10}$$

woraus man durch Auflösen nach der HJ-Konzentration $y$ zum gleichen Wert wie nach (8) gelangt.

### 5.3.5.* Umwandlung von Parawasserstoff

Zur Untersuchung chemischer Reaktionen zwischen einem Molekül und einem Atom

$$A + B_2 \rightarrow AB + B \tag{1}$$

sind besonders Reaktionen mit symmetrischer Reaktionsgleichung von Interesse. Bei ihnen sind die Stoffe A und B chemisch gleich. Die Markierung kann z. B. durch die Verwendung verschiedener Isotope geschehen. Für Wasserstoff sind jedoch die Unterschiede zwischen $H = {}^1_1H$ und $D = {}^2_1H$ so groß, daß die thermischen Daten und infolgedessen auch die Reaktionsgeschwindigkeiten stark voneinander abweichen. Dagegen sind die beiden **Spinmodifikationen** des Wasserstoffes, Orthowasserstoff $oH_2$ und Parawasserstoff $pH_2$, durch unterschiedliche physikalische Eigenschaften deutlich voneinander zu unterscheiden, während die chemischen Eigenschaften praktisch identisch sind (vgl. 4.4.).
Durch Adsorption von Wasserstoff an Kohle bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes von Wasserstoff ist es möglich, 99,7%igen Parawasserstoff herzustellen. Messungen von FARKAS ergaben, daß die Überschußkonzentration des Parawasserstoffes

$$n_Ü = n_p - \frac{Z_g n_{H_2}}{Z_g + 3Z_u} \tag{2}$$

nach dem Gesetz

$$n_Ü = n_{0Ü}\, e^{-kt} \tag{3}$$

abgebaut wird. $n_p$ bezeichnet die Konzentration des Parawasserstoffes, $Z_g/(3Z_u + Z_g)$ seinen Anteil im Gleichgewichtszustand (vgl. 4.4.4.). Nach (3) nimmt der natürliche Logarithmus der Überschußkonzentration linear mit der Zeit ab:

$$-k = \frac{d \ln n_Ü(t)}{dt}. \tag{4}$$

Die Größe $k$ läßt sich also aus der Neigung der Geraden im Diagramm aus $t$ und $\ln n_Ü(t)$ experimentell bestimmen.
Wie die Auswertung der Untersuchungsergebnisse zeigt, ist $k$ proportional dem Gasdruck $P$, die Größe $k/\sqrt{n_{H_2}}$ demzufolge druckabhängig. Durch Zusatz von atomarem Wasserstoff wird die Umwandlung des Parawasserstoffes in Orthowasserstoff stark beschleunigt. Hieraus ist zu schlußfolgern, daß der Abbauprozeß überschüssiger Paramoleküle maßgeblich nach der Reaktionsgleichung

$$pH_2 + H \rightarrow oH_2 + H \qquad \text{bzw. nach} \qquad \frac{d\bar{n}_p}{dt} = \bar{k}\, n_H n_p \tag{5}$$

abläuft.
Für die Größe $k/\sqrt{n_{H_2}}$ werden in Abhängigkeit von der Temperatur die in Tabelle 37 zusammengestellten Werte gemessen. Berechnen Sie daraus den Anteil der Moleküle im Ortho- und im Parazustand in Abhängigkeit von der Zeit $t$. Wie groß ist die Aktivierungsenergie, welchen Wert erhält man als sterischen Faktor? Für den Wirkungsquerschnitt beim Zusammenstoß eines Moleküls mit einem Atom ist $\sigma = 4{,}1 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{m}^2$ zu setzen. Die Massenwirkungskonstante geht aus Tabelle 37 hervor.

Tabelle 37. Daten bei der Reaktion $pH_2 + H \rightleftarrows oH_2 + H$

| $T$ in K | $k/\sqrt{n_{H_2}}$ in $m^{\frac{3}{2}}\,kmol^{-\frac{1}{2}}\,s^{-1}$ | $\lg K_c$ |
|---|---|---|
| 700 | $8{,}5 \cdot 10^{-7}$ | $-30{,}35$ |
| 800 | $1{,}91 \cdot 10^{-4}$ | $-26{,}20$ |

**Lösung**

Dem Prozeß (5) des Abbaus von Parawasserstoff wirkt ein Prozeß der Bildung entgegen:

$$oH_2 + H \rightarrow pH_2 + H \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{d\vec{n}_p}{dt} = \vec{k} n_H n_0 = \vec{k} n_H (n_{H_2} - n_p). \tag{6}$$

Die Konzentration des Parawasserstoffes folgt nach

$$n_p = n_{0p} + \vec{n}_p - \overleftarrow{n}_p, \tag{7}$$

wobei $n_{0p}$ die Anfangskonzentration angibt. Aus (5), (6), (7) erhalten wir

$$-\frac{dn_p}{dt} = \left[\overleftarrow{k} n_p - \vec{k}(n_{H_2} - n_p)\right] n_H. \tag{8}$$

Wir schreiben die Lösung dieser linearen Differentialgleichung unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen in der Form

$$n_p - \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k} + \vec{k}} n_{H_2} = \left(n_{0p} - \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k} + \vec{k}} n_{H_2}\right) e^{-(\overleftarrow{k} + \vec{k}) n_H t}. \tag{9}$$

Vergleich von (9) mit (2) und (3) ergibt

$$k = k(T) = \left(\overleftarrow{k} + \vec{k}\right) n_H \tag{10}$$

sowie

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k} + \vec{k}} = \frac{Z_g}{Z_g + 3Z_u}. \tag{11}$$

Im Falle hoher Temperaturen kommt auf drei Orthoteilchen ein Parateilchen. Daher kann man nach (4.4.4./16) schreiben

$$\lim \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k} + \vec{k}} = \lim_{T \to \infty} \frac{Z_g}{Z_g + 3Z_u} = \frac{1}{4} \quad \text{bzw.} \quad \lim_{T \to \infty} \vec{k} = \lim_{T \to \infty} \frac{\overleftarrow{k}}{3}. \tag{12}$$

Die Konzentration des atomaren Wasserstoffes folgt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{n_H{}^2}{n_{H_2}} = K_c. \tag{13}$$

Damit erhält man aus (10) bis (12) für die Geschwindigkeitskoeffizienten bei hohen Temperaturen

$$\overrightarrow{k} = \frac{k}{4\sqrt{n_{H_2} K_c}}, \quad \overleftarrow{k} = \frac{3k}{4\sqrt{n_{H_2} K_c}}. \tag{14}$$

In Tabelle 38 sind die errechneten Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten zusammengestellt. Nach dem Modell der Streu- und Stoßtheorie gilt

$$\frac{d\overleftarrow{n}_p}{dt} = \frac{z_p^*}{N_A} = \overleftarrow{k} n_H n_p = \frac{\sigma \bar{v}_{rel} \overleftarrow{\tau} \exp(-E_0/RT) N_H N_p}{N_A} \tag{15}$$

bzw.

$$\overleftarrow{k} = N_A \sigma \bar{v}_{rel} \overleftarrow{\tau}\, e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad \text{sowie} \quad \overrightarrow{k} = N_A \sigma v_{rel} \overrightarrow{\tau}\, e^{-\frac{E_0}{RT}}. \tag{16}$$

Dabei gibt $z_p^*$ die Zahl der je Raum- und Zeiteinheit stattfindenden Reaktionsstöße zwischen Wasserstoffatomen und Paramolekülen an. $\overleftarrow{\tau}$ und $\overrightarrow{\tau}$ bezeichnen die sterischen Faktoren, $E_0$ bedeutet die Aktivierungsenergie.
Die mittlere relative Geschwindigkeit folgt nach (3.4./8)

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_H}\right)}. \tag{17}$$

Wir nehmen an, daß die Veränderung der Größen $\sigma$, $\tau$, $E_0$ mit der Temperatur vernachlässigt werden kann. Aus den nach (14) für verschiedene Temperaturen bestimmten Größen $\overleftarrow{k}(T)$ erhält man damit

$$E_0 = R\,\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\sqrt{T_2}\,\overleftarrow{k}\,(T_1)}{\sqrt{T_1}\,\overleftarrow{k}\,(T_2)} = R\,\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\sqrt{T_2 K_c(T_2)}\; k(T_1)}{\sqrt{T_1 K_c(T_1)}\; k(T_2)}. \tag{18}$$

$T_1 = 800$ K und $T_2 = 700$ K eingesetzt, ergibt mit den Werten nach Tab. 38

$$E_0 = 1{,}986\, \frac{800 \cdot 700}{100} \ln \frac{\sqrt{700} \cdot 1{,}82 \cdot 10^9}{\sqrt{800} \cdot 0{,}96 \cdot 10^9} \text{ kcal kmol}^{-1} = 6{,}4 \cdot 10^3 \text{ kcal kmol}^{-1}.$$

Mit der Kenntnis der Aktivierungsenergie verbleiben in den beiden Gleichungen (16) als Unbekannte die sterischen Koeffizienten $\overleftarrow{\tau}$ und $\overrightarrow{\tau}$. Aufgelöst nach diesen, folgt

$$\overleftarrow{\tau} = \frac{\overleftarrow{k}}{N_A \sigma v_{rel}}\, e^{\frac{E_0}{RT}}, \quad \overrightarrow{\tau} = \overleftarrow{\tau}\, \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}}. \tag{19}$$

Mit abnehmender Temperatur nimmt die Aktivierungsenergie geringfügig zu. Bezogen auf den absoluten Nullpunkt beträgt sie $7{,}4 \cdot 10^3$ kcal kmol$^{-1}$.

Tabelle 38. Geschwindigkeitskoeffizienten und sterische Faktoren aus den Meßdaten nach Tabelle 37.

| $T$ in K | $\overleftarrow{k}$ in m$^3$ kmol$^{-1}$ s$^{-1}$ | $\overrightarrow{k}$ in m$^3$ kmol$^{-1}$ s$^{-1}$ | $\overleftarrow{\tau}$ | $\overrightarrow{\tau}$ | $v_{rel}$ in m s$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 700 | $0{,}96 \cdot 10^9$ | $0{,}32 \cdot 10^9$ | 0,084 | 0,028 | $4{,}7 \cdot 10^3$ |
| 800 | $1{,}82 \cdot 10^9$ | $0{,}61 \cdot 10^9$ | 0,082 | 0,027 | $5{,}0 \cdot 10^3$ |

### 5.3.6. Länge einer Reaktionskette (Nernst-Kette)

Wasserstoff und Chlor reagieren bei intensiver Lichteinwirkung explosionsartig. Durch Dosierung der Lichteinwirkung läßt sich die Reaktion derart steuern, daß sie mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft. Die quantitative Auswertung der Reaktion ergibt nach BODENSTEIN, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Chlorkonzentration ist, während die Wasserstoffkonzentration nicht in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht. Dagegen wird die Reaktion durch Beimengungen von Sauerstoff gehemmt. Für den kinetischen Ablauf ergibt sich damit die Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}t} = k\,\frac{n_{\mathrm{Cl}}^2}{n_{\mathrm{O_2}}}. \qquad (1)$$

Zur Deutung nimmt man nach NERNST eine Kettenreaktion mit dem Ablauf nach Bild 69 an (vgl. Beispiel 37 Einführung 5.3.). Mit der kettenverzweigenden Reaktion III ist die Ausgangssubstanz, ein Chloratom, wieder entstanden. Die aus der kettenfortführenden Reaktion II und

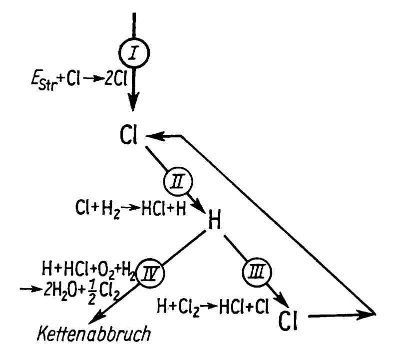



Bild 69. Schema der Chlorknallgasreaktion.

der -verzweigenden Reaktion III gebildete Kette kann damit erneut durchlaufen werden, ohne daß eine neue ketteneinleitende Reaktion I erforderlich ist. Der Kettenzyklus wird erst abgebrochen, wenn an Stelle von III das in II freigesetzte Wasserstoffatom mit einem Sauerstoffmolekül zusammentrifft. In einem komplexen Prozeß mit anderen Stoffen werden dann nach der

Bruttoformel (IV) $\mathrm{H} + \mathrm{HCl} + \mathrm{O_2} + \mathrm{H_2} \rightarrow 2\,\mathrm{H_2O} + \frac{1}{2}\,\mathrm{Cl_2}$ (kettenabbrechende Reaktion)

zwei Wassermoleküle gebildet. Für die Abbruchreaktion gilt die kinetische Gleichung

$$-\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\,\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{H_2O}}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{IV}}\,n_{\mathrm{H}}\,n_{\mathrm{O_2}}. \qquad (2)$$

Bei der quantitativen Analyse ergebe sich, wenn der Partialdruck des Sauerstoffes $P_{\mathrm{O_2}} = 400$ mbar und der des Chlors $P_{\mathrm{Cl_2}} = 200$ mbar beträgt, für die Masse des enstandenen Chlorwasserstoffes $\Delta m_{\mathrm{HCl}} = 441$ g, für die Masse des entstandenen Wassers $\Delta m_{\mathrm{H_2O}} = 23{,}3$ g. Berechnen Sie daraus die Zahl der im Mittel erfolgenden Kettenumläufe, bevor die Reaktion abbricht. Wie groß ist die Zahl der absorbierten Quanten? Welche Strahlungsenergie wurde im Verlauf des chemischen Prozesses absorbiert, wenn die Wellenlänge der Strahlung $\lambda = 4000 \cdot 10^{-10}$ m beträgt? Bestimmen Sie die Kettenlänge für $P_{\mathrm{O_2}} = 0{,}01$ mbar, $P_{\mathrm{Cl_2}} = 200$ mbar. Die relativen Molekülmassen betragen $M_{\mathrm{HCl}} = 36{,}47$, $M_{\mathrm{H_2O}} = 18{,}02$. Reaktionen mit der Gefäßwand und mit Spuren anderer Stoffe seien zu vernachlässigen.

**Lösung**

Wir gehen aus vom Schema einer Kettenreaktion nach Bild 70. Der Körper $A$ wird über den Zwischenzustand $B$ in den Zustand $C$ verwandelt, wobei $p$ neue Körper $A$ gebildet werden. $A$ kann sich also entweder $p$-fach oder gar nicht fortpflanzen. Im Zwischenzustand $B$ gebe $w$ die

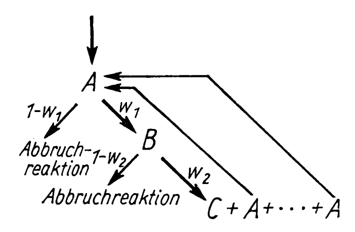



Bild 70. Schema einer Kettenreaktion mit mehrfacher Fortpflanzung; $w_2 = w$.

Wahrscheinlichkeit für die **Fortsetzung der Kette** an, $1 - w$ die Wahrscheinlichkeit für die **Abbruchreaktion.** Die mittlere Zahl der Zyklen bzw. die Kettenlänge werde mit $x$ bezeichnet. $q$ sei die mittlere Nachkommenzahl eines Körpers $A$ bis zum Abbruch der Kette. Nach einmaligem Durchlaufen des Zyklus beträgt die mittlere Nachkommenzahl $pw$. Jeder dieser Nachkommen hat im Mittel wieder $q$ Nachkommen. Somit gilt die Beziehung

$$q = pw(1 + q). \tag{3}$$

Hieraus folgt für die mittlere Zahl der Nachkommen eines Körpers

$$\boxed{q = \frac{pw}{1 - pw}}. \tag{4}$$

Damit die Kettenreaktion kontrollierbar abläuft und sich nicht explosionsartig erweitert, muß somit

$$\boxed{w < \frac{1}{p}} \tag{5}$$

gelten.
Im vorliegenden Fall ist $p = 1$. Die Kettenlänge $x$ wird damit gleich der mittleren Zahl der Nachkommen $q$:

$$x = q_{p=1} = \frac{w}{1 - w}, \tag{6}$$

also gleich dem Verhältnis zwischen der Wahrscheinlichkeit für das Weiterlaufen und der Wahrscheinlichkeit für den Abbruch der Kettenreaktion. Nach Bild 69 läuft die Reaktion III mit der Geschwindigkeit

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{III}} n_{\mathrm{Cl_2}} n_{\mathrm{H}} \tag{7}$$

ab. Die Abbruchreaktion geht nach (2) vor sich. Damit erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit des Weiterlaufens der Kettenreaktion

$$w = \frac{k_{III} n_{Cl_2} n_H}{k_{IV} n_H n_{O_2} + k_{III} n_{Cl_2} n_H} = \frac{1}{1 + \frac{k_{IV} n_{O_2}}{k_{III} n_{Cl_2}}}. \tag{8}$$

Man kann somit die Kettenlänge berechnen, wenn man den Quotienten $k_{IV}/k_{III}$ kennt. (8) eingesetzt in (6), ergibt

$$x = \frac{k_{III} n_{Cl_2}}{k_{IV} n_{O_2}}. \tag{9}$$

In jedem durchlaufenen Zyklus werden zwei HCl-Moleküle gebildet. Andererseits entstehen je Kettenabbruch zwei $H_2O$-Moleküle. Aus (7) und (2) erhält man damit für die Kettenlänge

$$x = \frac{2 \Delta n_{HCl}}{2 \Delta n_{H_2O}} = \frac{M_{H_2O} \Delta m_{HCl}}{M_{HCl} \Delta m_{H_2O}}. \tag{10}$$

Die gemessenen Werte eingesetzt, folgt

$$x = \frac{18{,}02 \cdot 441}{36{,}47 \cdot 23{,}3} = 9{,}35.$$

Im Mittel wird also unter den vorliegenden Verhältnissen der Reaktionszyklus nach Bild 69 9,35mal durchlaufen.

Für jedes absorbierte Quant entstehen aus dem vorhandenen Chlor zwei Chloratome, jedes durchläuft den Reaktionszyklus $x = 9{,}35$mal und bildet dabei je zwei HCl-Moleküle. Insgesamt entstehen also durch jedes absorbierte Quant $2 \cdot 2 \cdot 9{,}35 = 37{,}4$ HCl-Moleküle. Als Zahl der absorbierten Quanten erhält man daraus

$$N_{Qu} = \frac{\Delta m_{HCl} \cdot N_A}{4 x M_{HCl}} = \frac{0{,}441 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}}{37{,}4 \cdot 36{,}47} = 1{,}9 \cdot 10^{23},$$

für die Energie der absorbierten Quanten

$$E_{Qu} = N_{Qu} h\nu = \frac{N_{Qu} hc}{\lambda} = \frac{1{,}9 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{4000 \cdot 10^{-10}} \text{ J} = 94 \text{ kJ}.$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{III}$ und $k_{IV}$ sind nur von der Temperatur abhängig. Bleibt somit die Temperatur konstant, so kann man aus

$$\frac{k_{III}}{k_{IV}} = \frac{n_{O_2}}{n_{Cl_2}} x$$

nach (10) das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten berechnen. Im vorliegenden Fall ist $n_{O_2} = 2 n_{Cl_2}$. Damit folgt aus der Kettenlänge

$$\frac{k_{III}}{k_{IV}} = 2 \cdot 9{,}35 = 18{,}7.$$

Beträgt der Partialdruck des Sauerstoffes $P_{O_2} = 0{,}01$ mbar, der des Chlors $P_{Cl_2} = 200$ mbar, so erhält man aus (10) als Kettenlänge, wenn die Temperatur gegenüber den Ausgangsverhält-

nissen nicht verändert wird,

$$x = 18{,}7 \cdot \frac{200}{0{,}1} = 3{,}74 \cdot 10^5 .$$

Bei hinreichender Reduzierung des die Reaktion hemmenden Sauerstoffs im Reaktionsraum ergeben sich somit, wenn keine weiteren störenden Einflüsse vorhanden sind, Reaktionsketten mit einer mittleren Kettenlänge in der Größenordnung $10^4 \cdots 10^6$.

### 5.3.7. Steuerung einer Kettenreaktion

Nach dem Schema des Bildes 69 wird Chlorwasserstoff in einer Kettenreaktion aus Wasserstoff und Chlor erzeugt. Die Einleitung der Reaktion erfolgt durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 4000 \cdot 10^{-10}$ m. Für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion

$$\text{(II)} \quad H_2 + Cl \rightarrow HCl + H \quad \text{und (III)} \quad H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

gelten die Gleichungen

$$\lg k_{II} = 9{,}55 + \frac{1}{2} \lg T - \frac{125{,}4\ \mathrm{K}}{T}, \tag{1}$$

$$\lg k_{III} = 9{,}72 + \frac{1}{2} \lg T - \frac{558\ \mathrm{K}}{T}. \tag{2}$$

Der Abbruch einer Kettenreaktion sei allein auf den in geringer Menge vorhandenen Sauerstoff zurückzuführen. Als Beziehung zwischen dem Koeffizienten $k_{IV}$ der Abbruchreaktion und dem Koeffizienten $k_{III}$ gilt

$$\lg k_{IV} = \lg k_{III} - 2{,}80 + \frac{448\ \mathrm{K}}{T}. \tag{3}$$

Im Anfangszustand seien Wasserstoff und Chlor in gleicher Menge vorhanden. Die Reaktion verlaufe unter Normaldruck. Sauerstoff sei mit einem Partialdruck $P_{O_2} = 0{,}1$ mbar vorhanden. Für die Temperatur werden $T = 400$ K gemessen. Berechnen Sie, welche Strahlungsmenge je Raum- und Zeiteinheit den reagierenden Gasen zugeführt werden darf, wenn nicht mehr als ein Prozent des vorhandenen Chlors in der ersten Sekunde der Reaktion umgesetzt werden soll. Wie verändern sich die Verhältnisse bei Erwärmung des Gases auf 500 K? Welche obere Grenze ergibt sich für den Strahlungsfluß bei einem Reaktionszeitraum von $V = 1$ l, wenn die Belichtung durch eine Öffnung der Größe 100 cm² erfolgt?

**Lösung**

Für das atomare Chlor gelten die kinetischen Gleichungen

$$\text{(I)} \qquad \frac{\mathrm{d}n_{Cl}^{Str}}{\mathrm{d}t} = k_I n_{Cl_2}, \tag{4}$$

$$\text{(II)} \qquad -\frac{\mathrm{d}n_{Cl}^{II}}{\mathrm{d}t} = k_{II} n_{Cl} n_{H_2}, \tag{5}$$

$$\text{(III)} \qquad \frac{\mathrm{d}n_{Cl}^{III}}{\mathrm{d}t} = k_{III} n_H n_{Cl_2}. \tag{6}$$

Daraus folgt

$$\boxed{k_{\mathrm{I}} n_{\mathrm{Cl}_2} + k_{\mathrm{III}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{Cl}_2} = k_{\mathrm{II}} n_{\mathrm{Cl}} n_{\mathrm{H}_2}}\,. \tag{7}$$

Bezüglich des atomaren Wasserstoffes bestehen die Beziehungen

$$\text{(II)} \qquad \frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{H}}^{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{II}} n_{\mathrm{Cl}} n_{\mathrm{H}_2}, \tag{8}$$

$$\text{(III)} \qquad -\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{H}}^{\mathrm{III}}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{III}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{Cl}_2}, \tag{9}$$

$$\text{(IV)} \qquad -\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{H}}^{\mathrm{IV}}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{IV}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{O}_2}. \tag{10}$$

Hieraus erhält man

$$\boxed{k_{\mathrm{II}} n_{\mathrm{Cl}} n_{\mathrm{H}_2} = k_{\mathrm{III}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{Cl}_2} + k_{\mathrm{IV}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{O}_2}}\,. \tag{11}$$

Die rechte Seite (7) ist gleich der linken Seite (11). Damit ergibt sich

$$\boxed{k_{\mathrm{I}} n_{\mathrm{Cl}_2} = k_{\mathrm{IV}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{O}_2}}\,. \tag{12}$$

Zum Vergleich der beiden Summanden auf der linken Seite (7) bilden wir nach (12) unter Berücksichtigung der Formel (5.3.6./10) für die Länge $x$ einer Reaktionskette

$$\frac{k_{\mathrm{III}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{Cl}_2}}{k_{\mathrm{I}} n_{\mathrm{Cl}_2}} = \frac{k_{\mathrm{III}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{Cl}_2}}{k_{\mathrm{IV}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{O}_2}} = x. \tag{13}$$

Bei hinreichender Absaugung des die Reaktion bremsenden Sauerstoff gilt $x \gg 1$ und daher

$$k_{\mathrm{III}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{Cl}_2} \gg k_{\mathrm{I}} n_{\mathrm{Cl}_2}. \tag{14}$$

Man kann hiernach den ersten Summanden links in (7) bei hinreichender Kettenlänge unberücksichtigt lassen und erhält damit

$$k_{\mathrm{III}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{Cl}_2} = k_{\mathrm{II}} n_{\mathrm{Cl}} n_{\mathrm{H}_2}. \tag{15}$$

Chlorwasserstoff wird aus den Reaktionen II und III gebildet. Unter Berücksichtigung von (15) folgt dafür die Reaktionsgleichung

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{II}} n_{\mathrm{Cl}} n_{\mathrm{H}_2} + k_{\mathrm{III}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{Cl}_2} = 2 k_{\mathrm{III}} n_{\mathrm{H}} n_{\mathrm{Cl}_2}. \qquad 16)$$

Die Konzentration des atomaren Wasserstoffes drücken wir durch (12) aus. Somit erhalten wir für die Zunahme des Chlorwasserstoffes

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}t} = \frac{2 k_{\mathrm{III}} k_{\mathrm{I}} n_{\mathrm{Cl}_2}^2}{k_{\mathrm{IV}} n_{\mathrm{O}_2}}}\,. \tag{17}$$

Wir setzen ein völlig gleichmäßiges Ausleuchten des Reaktionsraumes voraus und beziehen uns auf 1 m³. Es sei $N'_{Qu}$ die Zahl der in einer Sekunde absorbierten Quanten. Je absorbiertes Quant werden zwei Atome Chlor gebildet. Daher gilt

$$\mathrm{d}N_{Cl}^{Str} = 2N'_{Qu}\,\mathrm{d}t. \tag{18}$$

Die Konzentration der Chloratome erhöht sich infolge der Strahlung um

$$\mathrm{d}n_{Cl}^{Str} = \frac{\mathrm{d}N_{Cl}^{Str}}{N_A}. \tag{19}$$

(4) und (18) in (19) eingesetzt, ergibt

$$k_I n_{Cl_2} = \frac{2N'_{Qu}}{N_A}. \tag{20}$$

Berücksichtigt man die zwischen der absorbierten Energie und der Zahl absorbierter Quanten bestehende Beziehung

$$E'_{Qu} = N'_{Qu} h\nu = \frac{N'_{Qu} hc}{\lambda}, \tag{21}$$

so folgt aus (20)

$$\boxed{k_I n_{Cl_2} = \frac{2E'_{Qu}}{N_A hc}}. \tag{22}$$

Je kmol $Cl_2$ werden 2 kmol HCl gebildet. Daher gilt

$$\frac{\mathrm{d}n_{HCl}}{\mathrm{d}t} = -2\,\frac{\mathrm{d}n_{Cl_2}}{\mathrm{d}t}. \tag{23}$$

Werden (22) und (23) in (17) eingesetzt, erhält man

$$\boxed{-\frac{\mathrm{d}n_{Cl_2}}{\mathrm{d}t} = \frac{2k_{III} E'_{Qu} \lambda n_{Cl_2}}{N_A hc k_{IV} n_{O_2}}}. \tag{24}$$

Aus der Forderung

$$-\frac{\mathrm{d}n_{Cl_2}}{n_{Cl_2}} < 0{,}01\,\mathrm{d}t \tag{25}$$

ergibt sich damit

$$E'_{Qu} \leqq \frac{0{,}01\,N_A hc k_{IV} n_{O_2}}{2k_{III}\lambda}. \tag{26}$$

Berücksichtigt man die für $V = 1\ \mathrm{m}^3$ gültige Beziehung

$$n_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{RT} \tag{27}$$

nebst

$$k_{IV} = k_{III}\,10^{-2{,}80+\frac{448\mathrm{K}}{T}} \tag{28}$$

nach (3), so folgt schließlich für die Energiedichte $E'_{Qu}$

$$E'_{Qu} \leqq \frac{0{,}01 N_A hc \cdot 10^{-2{,}80+\frac{448\,K}{T}} p_{O_2}}{2\lambda RT}. \tag{29}$$

Die vorgegebenen Zahlen eingesetzt, ergibt für $T = 400$ K

$$E'_{Qu} \leqq \frac{0{,}01 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10^{-2{,}80+\frac{448}{400}} \cdot 0{,}1 \cdot 10^2\,\mathrm{W\,m^{-3}}}{2 \cdot 4000 \cdot 10^{-10} \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 400} =$$

$$= 0{,}094\,\mathrm{W\,m^{-3}}.$$

Bezogen auf den Reaktionsraum 1 l ergibt sich also eine maximale Strahlungsleistung von $9{,}4 \cdot 10^{-5}$ W. Erfolgt die Einstrahlung durch eine Öffnung von 100 cm² und nimmt man an, daß die gesamte Strahlung vollständig zur Aufspaltung der Chlormoleküle verwandt wird, so erhält man für die Bestrahlungsstärke

$$E_e \leqq \frac{9{,}4 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{W}}{100\,\mathrm{cm^2}} = 9{,}4 \cdot 10^{-7}\,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{cm^2}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cal\,min^{-1}\,cm^{-2}}.$$

Die Sonnenstrahlung erbringt dagegen unter optimalen Bedingungen in Mitteleuropa eine Bestrahlungsstärke von 0,4 cal cm⁻² min⁻¹. Zur Steuerung der Reaktion ist daher eine einwandfreie Abdunklung erforderlich.
Bei Erhöhung der Temperatur auf 500 K tritt ein zusätzlicher Faktor

$$\frac{E'_{Qu}(500\,\mathrm{K})}{E'_{Qu}(400\,\mathrm{K})} = \frac{10^{\frac{448}{500}}}{10^{\frac{448}{400}}}\,\frac{400}{500} = 0{,}48$$

auf. Die absorbierte und zur Molekülaufspaltung verwandte Energie darf daher für $T = 500$ K höchstens die Dichte $4{,}5 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{W\,m^{-3}}$, d. h. etwa die Hälfte des für 400 K errechneten Wertes erreichen, wenn die Reaktion nicht über die festgesetzte Grenze beschleunigt werden soll.



## Aufgaben

A 5.3.1. Die Halbwertzeit des Radons (Radium-Emanation) beträgt 92 Stunden. Welcher Anteil des Radons in einem Quellwasser ist nach einem Tag zerfallen? In welcher Zeit zerfallen 90% der Substanz?

A 5.3.2. Thorium $^{227}_{90}$Th (Radio-Actinium RdAc) hat eine Halbwertzeit von 18,9 Tagen. Die Zerfallsenergie beträgt 6,1 MeV je Teilchen. Wieviel Atome zerfallen in einem Tag, wenn die Ausgangssubstanz 1 mg beträgt? Wie groß ist die abgestrahlte Energie in kcal infolge des Zerfalls dieser Atome?

A 5.3.3. Bestimmen Sie den Geschwindigkeitskoeffizienten $\vec{k}$ der Bildung von Jodwasserstoff für $T = 780$ K unter Zugrundelegung des Gesetzes von Arrhenius. Für $T = 630$ K beträgt der Geschwindigkeitskoeffizient $\vec{k}(630\,\mathrm{K}) = 6{,}8 \cdot 10^{-3}$ (22,4 l mol⁻¹ min⁻¹). Die Aktivierungsenergie ist gleich $E_{12} = 40 \cdot 10^3$ kcal kmol⁻¹.

A 5.3.4. In einem Reaktionsraum wird eine Konzentration von 0,1 kmol $m^{-3}$ $H_2$ und 0,1 kmol $m^{-3}$ $J_2$ aufrecht erhalten. Die Temperatur beträgt 780 K. Der gebildete Jodwasserstoff wird sofort abgeführt. Berechnen Sie die in einer Sekunde gebildete Menge an Jodwasserstoff.

A 5.3.5.* Stellen Sie allgemein die Differentialgleichung für eine Zerfallsreaktion $j$-ter Ordnung auf ($j \neq 1$) und geben Sie ihre Lösung an.

A 5.3.6. Berechnen Sie die Viertelwertzeit $t_{1/4}$ der Reaktion $H_2 + J_2 \leftrightarrows 2HJ$. (Anfangswerte $n_{0H_2} = 0{,}1$ kmol $m^{-3}$, $n_{0Cl_2} = 0{,}1$ kmol $m^{-3}$, $n_{0HJ} = 0$; $T = 781$ K)

A 5.3.7.* Bestimmen Sie die Halbwertzeit einer chemischen Reaktion $j$-ter Ordnung.

A 5.3.8. Stellen Sie die Gleichung auf für den Ablauf der Reaktion $2HJ \leftrightarrows H_2 + J_2$, wenn die Anfangskonzentrationen $n_{0H_2} = 0$, $n_{HJ} = a$ betragen.

A 5.3.9. Zwischen 650 K und 670 K erhöht sich der Geschwindigkeitskoeffizient der Jodwasserstoffbildung $J + H_2 \to HJ + H$ um den Faktor 2,20. Berechnen Sie daraus die Aktivierungsenergie.

A 5.3.10. Wie verändert sich die Geschwindigkeit der Bildung von Chlorwasserstoff $Cl + H_2 \to HCl + H$ bei Erhöhung der Temperatur von 500 K auf 600 K? Die Aktivierungsenergie beträgt $5{,}5 \cdot 10^3$ kcal $kmol^{-1}$.

A 5.3.11. Eine Kettenreaktion verlaufe mit der Wahrscheinlichkeit $w_1 = 0{,}5$ in Richtung auf einen Zwischenzustand $B$, von dort mit einer Wahrscheinlichkeit $w_2$ zu einem Zustand $C$, wobei $p = 3$ Nachkommen gebildet werden. Welcher Wert muß für $w_2$ unterschritten werden, wenn sich die Kettenreaktion nicht explosionsartig erweitern soll?

A 5.3.12.* Zur Messung der Kettenlänge bei der Chlorwasserstoffbildung wird die absorbierte Lichtenergie gemessen und insgesamt eine Absorption von 10 kJ festgestellt. Die Wellenlänge der Strahlung sei $\lambda = 3000 \cdot 10^{-10}$ m. Bei der Reaktion werden 91,5 g HCl gebildet. Berechnen Sie daraus die Kettenlänge. Welche Kettenlänge ergibt sich, wenn der Sauerstoffanteil auf ein Hundertstel reduziert wird?

A 5.3.13.* In einem Versuch zur Erzeugung von HCl unter Lichteinwirkung werde durch das vorhandene Chlor eine Strahlung von 0,10 W $m^{-3}$ absorbiert. Die Wellenlänge betrage $\lambda = 4000 \cdot 10^{-10}$ m. Der Versuch erfolge bei Zimmertemperatur 20 °C ($P_{O_2} = 0{,}05$ mbar, $P_{Cl_2} = 300$ mbar). Berechnen Sie die Startgeschwindigkeit der Reaktion.

A 5.3.14.* Wie verändert sich in der vorangegangenen Aufgabe die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn der vorhandene Sauerstoff auf 0,01 mbar reduziert wird?

A 5.3.15. Berechnen Sie die Kettenlänge der Reaktion $Cl_2 + H_2 \to 2HCl$. ($\Delta m_{HCl} = 1{,}043$ kg, $\Delta m_{H_2O} = 22{,}8$ g, $P_{O_2} = P_{Cl_2} = 100$ mbar.) Welche Kettenlänge folgt für $P_{O_2} = 0{,}1$ mbar, $P_{Cl_2} = 400$ mbar?

# Lösung der Aufgaben

A 1.1.1. a) $P = 0{,}064$, b) $P = 0{,}049$

A 1.1.2. a) $P = \frac{k!(n-k)!}{n!}$, $P = 0{,}0000365$, b) $P = 0{,}1234 \cdot 10^{-5}$

A 1.1.3. $P = 0{,}000182$ auf Grund der Formel $P = \frac{k_0(n-k_0)(n-k)!}{n!}$

A 1.1.4. $P = (0{,}25 \cdot 0{,}60 \cdot 0{,}15)^2 = 0{,}000506$; $P = \frac{6!}{(2!)^3}(0{,}25 \cdot 0{,}6 \cdot 0{,}15)^2 = 0{,}045562$

A 1.1.5. a) $P = \binom{6}{1}\left(\frac{5}{6}\right)^5 = 0{,}402$, b) $P = 1 - \left(\frac{5}{6}\right)^6 = 0{,}665$

A 1.1.6. 0,027, 0,142, 0,303, 0,321, 0,171, 0,036 A 1.1.7. $P(2, 1, 1) = 0{,}06$

A 1.1.8. $n = 4$: $\alpha = 10^{-4}$, $\beta = 0{,}0776$, $\Pi = 0{,}9224$, $n = 2$: $\alpha = 10^{-2}$, $\beta = 0{,}0396$, $\Pi = 0{,}9604$

A 1.1.9. $n > 9{,}97$, $n < 8{,}02$. Die Aufgabe ist nicht lösbar

A 1.1.10. $n > 3{,}27$; $n = 4$, $q < 0{,}026$ A 1.1.11. $\alpha = 0{,}506‰$, $\beta = 7{,}38\%$

A 1.1.12. $\alpha = 3{,}38‰$, $\beta = 3{,}70\%$

A 1.2.1. $\mu = 850\,°C$, $\sigma = 72{,}6\,°C$. Es handelt sich hier nicht um eine Stichprobe

A 1.2.2. $\bar{x} = 1{,}25$ cm, $s = 0{,}0277$ cm A 1.2.3. $P(x < 1{,}5) = 0{,}0098$

A 1.2.4. $\sigma = 0{,}209\%$ A 1.2.5. $P(|x| > \mu + 3\sigma) = 0{,}0027$

A 1.2.6. $\mu = 4{,}334$ V, $\sigma = 0{,}129$ V, a) 0,48%, b) 0,23%

A 1.2.7. $\mu = 5{,}798$, $\sigma = 4{,}751$; $-6{,}4 < x < 18{,}0$

A 1.2.8 $\bar{x} = 8{,}00$ cm, $s = 0{,}16$ cm; 90%: 7,7 cm $< \mu <$ 8,3 cm, 0,105 cm $< \sigma <$ 0,493 cm;
99%: 7,08 cm $< \mu <$ 8,92 cm, 0,075 cm $< \sigma <$ 1,596 cm

A 1.2.9. $\bar{x} = 0{,}43$, $s = 0{,}0214$; 99%: $0{,}404 < \mu < 0{,}456$, $0{,}0132 < \sigma < < 0{,}0509$;
90%: $0{,}416 < \mu < 0{,}444$, $0{,}0162 < \sigma < 0{,}0336$

A 1.2.10. Mittelwert: 14,36 — 14,66, 14,33 — 14,69, 14,28 — 14,74
Streuung: 0,612 — 0,775, 0,591 — 0,802, 0,557 — 0,863

A 1.2.11. Mittelwert: 4,00 — 5,06 95,56%, Streuung: 0,25 — 1,00 95,65%

A 1.2.12. $\sigma = 2{,}69\%$, $46{,}0\% < \mu < 61{,}8\%$

A 1.2.13. $\mu = 24{,}0\,\mathrm{m}\Omega$, $22{,}97\,\mathrm{m}\Omega < \mu < 25{,}03\,\mathrm{m}\Omega$; $\sigma = 1\,\mathrm{m}\Omega$, $0{,}69\,\mathrm{m}\Omega < \sigma < 1{,}83\,\mathrm{m}\Omega$

A 1.3.1. $\chi^2 = 3{,}17 > 2{,}20 = \chi^2_{0,10}(6)$. Gleichmäßige Verteilung liegt nicht vor

A 1.3.2. $\chi^2 = 1{,}125 < \chi^2_{0,01}(8) = 1{,}65$. Gleichmäßige Verteilung liegt nicht vor

A 1.3.3. a) $\chi^2 = 2{,}88 > \chi^2_{0,50}(3) = 2{,}37$; b) $\chi^2 = 0{,}167 < \chi^2_{0,10}(2) = 0{,}211$;
c) $k = 1{,}85x + 22{,}5$, $\chi^2 = 0{,}154 > 0{,}103 = \chi(2)$; Risiko über 5%

A 1.3.4. $\lambda = 0{,}38$, $\alpha > 0{,}002$

A 1.3.5. $\lambda = 0{,}915 > 0{,}65 = \lambda_{0,20}$. Normalverteilung wird nicht bestätigt

A 1.3.6. $t(7) = 3{,}3 < t_\alpha(7) = 3{,}50$; $F = 2{,}56 < 28{,}7 = F_{0,01}(4{,}3)$. Schwankungen mit 1% Risiko zufallsbedingt

A 1.3.7. $t(36) = 2{,}72$ entspricht $\alpha = 0{,}010$

A 1.3.8. $t$-Test schließt Zufälligkeit nicht aus: $t = 0{,}084 < t_{0,99} = 2{,}73$; $F$-Test weist dagegen unterschiedliche Grundgesamtheiten nach: $F_{0,01}(20, 14) = 3{,}51 < F = 6{,}18$

A 1.3.9. $F = 18{,}51 > 7{,}01 = F(4{,}8)$; Meßmethoden sind mit Risiko $\alpha < 0{,}01$ prinzipiell verschieden

A 1.3.10. $t = 0{,}47 < 2{,}58 = t_{0,01}(\infty)$; $2{,}89 < 4{,}31 = F$. Nach beiden Testverfahren können die Abweichungen zufallsbedingt sein

A 1.4.1. $b_{x \cdot y} = \dfrac{\sum\limits_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum\limits_i (y_i - \bar{y})^2}$, $a_{x \cdot y} = \bar{x} - b_{x.y}\,\bar{y}$

A 1.4.2. $b_{x \cdot y} = -32{,}46$, $a_{x \cdot y} = 722$, $b_{x \cdot y} \cdot b_{y \cdot x} = 0{,}988 \neq 1$

A 1.4.3. $r^2 = 0{,}998$, $t = 49{,}95 > 6{,}86 = t_{0,001}(5)$; $b_{y \cdot x} = 73{,}50$, $a_{y \cdot x} = 32{,}60$, $b_{x \cdot y} = 0{,}01358$, $a_{x \cdot y} = 3{,}158$

A 1.4.4. $Y = 60{,}85 - 0{,}073x$, $r = 0{,}9635$; $t = 6{,}24$, $t_{0,05}(3) = 3{,}18$, $t_{0,001}(3) = 2{,}94$; im Falle a) wird Hypothese bestätigt, im Falle b) abgelehnt

A 1.4.5. $r = 0$, $b = a = 0$

A 1.4.6. $Y = 18{,}15 - 0{,}0296x + 0{,}000107x^2$

A 1.4.7. $r = 0{,}866$, $t = 2 < 6{,}31 = t_{0,10}(1)$

A 1.4.8. $r = 0{,}9927$, $t = 16{,}5 > 8{,}61 = t_{0,001}(4)$, $a_{y \cdot x} = 2{,}176$, $b_{y \cdot x} = 1{,}941$, $a_{x \cdot y} = -1{,}061$, $b_{x \cdot y} = 0{,}50769$

A 1.4.9. $\bar{y} = 4{,}04$, $\bar{x} = 3{,}08$, $r = -0{,}212$; $b_{x \cdot y} = -0{,}156$, $a_{x \cdot y} = 3{,}71$

A 1.4.10. $Y = 46{,}88 - 1{,}06x + 0{,}0064\,x^2$

A 1.4.11. Die Zufallsgrößen werden auf normierte Normalverteilungen gemäß Gl. (1.2./9a) transformiert. Dabei bleibt ihr Korrelationskoeffizient ungeändert. Für die Varianz der Summe oder Differenz der normierten Normalverteilungen erhält man

$\sigma^2_{x+y} = 1 + 1 + 2r$, $\sigma^2_{x-y} = 1 + 1 - 2r$.

Die linken Seiten dieser beiden Gleichungen können nicht negativ sein. Daher gilt

$1 + r \geqq 0$, $1 - r \geqq 0$, woraus

$-1 \leqq r \leqq +1$ folgt

A 2.1.1 $\mathrm{d}N = 9{,}7 \cdot 10^4$

A 2.1.2. $\mathrm{d}N = 2{,}8 \cdot 10^{17}$

A 2.1.3. $\mathrm{d}N = 3{,}65 \cdot 10^{26}$

A 2.1.4. $v_{\max\, H_2}\,(373{,}16) = 1755\ \mathrm{m\,s^{-1}}$, $v_{\max\, He}\,(373{,}16) = 1245\ \mathrm{m\,s^{-1}}$,
$v_{\max\, N_2}\,(373{,}16) = 471\ \mathrm{m\,s^{-1}}$

A 2.1.5. $\bar{v}_{H_2}\,(873) = 2850\ \mathrm{m\,s^{-1}}$, $\bar{v}_{Ne}\,(873) = 901\ \mathrm{m\,s^{-1}}$, $\bar{v}_{O_2}\,(873) = 715\ \mathrm{m\,s^{-1}}$

A 2.1.6. $\bar{v} = 1741\ \mathrm{m\,s^{-1}}$, $v_{\max} = 1543\ \mathrm{m\,s^{-1}}$, $\sqrt{\overline{v^2}} = 1890\ \mathrm{m\,s^{-1}}$

A 2.1.7. $\sigma = 735\ \mathrm{m\,s^{-1}}$

A 2.1.8. $\gamma = 0{,}486$. Die Normalverteilung mit ihrer symmetrischen Dichtefunktion hat die Schiefe Null

A 2.1.9. $\varepsilon = -2{,}22$. Die Normalverteilung besitzt den Exzeß Null

A 2.1.10. $P(1000) = 883$ mbar bei 250 K, $P(1000) = 904$ mbar bei 300 K

A 2.1.11. $\varrho_{N_2} = 0{,}975$ kg, $\varrho_{O_2} = 0{,}299$ kg, $\varrho_{N_2}/\varrho_{O_2} = 3{,}26$ am Meeresspiegel; $\varrho_{N_2} = 0{,}499$ kg,
$\varrho_{O_2} = 0{,}139$ kg, $\varrho_{N_2}/\varrho_{O_2} = 3{,}59$ für $z = 5532$ m

A 2.1.12. $h_{N_2} = 5{,}729$ km, $h_{CO_2} = 3{,}647$ km bei 0 °C; $h_{N_2} = 6{,}358$ km,
$h_{CO_2} = 4{,}047$ km bei 30 °C

A 2.1.13. $\mu = 5{,}44 \cdot 10^{-21}$ kg, $\varrho = 1{,}0055$

A 2.1.14. $\varrho(3) = 0{,}159\,\varrho(0)$, $h = 1{,}13$ m

A 2.1.15. $P_{os} = 4{,}97$ at

A 2.1.16. $m = 75{,}0$ g

A 2.1.17. $\dfrac{\varrho(0)}{\varrho(0{,}12)} = 5{,}4 \cdot 10^3$, $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ in der Außenzone, 0,894 in der Innenzone

A 2.1.18. $\dfrac{\varrho(0{,}12)}{\varrho(0)} = 5{,}4 \cdot 10^3$, 0,999 in der Außenzone, $3 \cdot 10^{-7}$ in der Innenzone

A 2.1.19. $\mathrm{d}W_\varepsilon = \dfrac{2}{\sqrt{\pi\, k^3 T^3}}\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}\, \mathrm{d}\varepsilon$, $\mathrm{d}W = 0{,}014$

A 2.2.1. $U_{He} = 147$ J, $U_{H_2} = 245$ J, $U_{CO_2} = 294$ J

A 2.2.2. $U = 3{,}14\ \mathrm{J} \ll U_0 = 9 \cdot 10^{13}$ J

A 2.2.3. $\bar{\varepsilon} = \dfrac{3kT}{2}$, $\overline{\varepsilon^2} = \dfrac{15}{4}\, k^2T^2$, $\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \dfrac{3}{2}\, k^2T^2$, $\bar{\varepsilon} = 4{,}14 \cdot 10^{-21}$ J, $\overline{\varepsilon^2} = 6{,}43 \cdot 10^{-41}\ \mathrm{J^2}$,
$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = 2{,}57 \cdot 10^{-41}\ \mathrm{J^2}$

A 2.2.4. siehe Tafel 9

A 2.2.5. siehe Tafel 9

A 2.2.6. a) $C_p = 4R$, $C_v = 3R$, $\varkappa = 1{,}33\ldots$ b) $C_p = 7R$, $C_v = 6R$, $\varkappa = 1{,}166\ldots$

A 2.2.7. a) $C_p = 4R$, $C_v = 3R$, $\varkappa = 1{,}33\ldots$ b) $C_p = 10R$, $C_v = 9R$, $\varkappa = 1{,}11\ldots$

A 2.2.8. $c_p = 0{,}279$ kcal/kg K, $c_v = 0{,}217$ kcal/kg K

A 2.2.9. $V_{ad} = 23{,}0$ l, $T = 574$ K, $V_{is} = 40$ l

A 2.2.10. $P = 1{,}38$ at

A 2.2.11. $n = 1{,}32$

A 2.2.12. $PV^n = P_0 V_0{}^n$, $TV^{n-1} = T_0 V_0{}^{n-1}$, $T^n P^{1-n} = T_0{}^n P_0{}^{1-n}$, $P = 2{,}38$ at, $T = 324{,}8$ K

A 2.2.13. $c_{-50} = 299\ \mathrm{ms^{-1}}$, $c_{+50} = 360\ \mathrm{m\,s^{-1}}$; $c_{H_2} = 1315\ \mathrm{m\,s^{-1}}$

A 2.3.1. $F = -2{,}46$ J, $S = 0{,}0017\ \mathrm{J\,K^{-1}}$, $H = 0{,}25$ J

A 2.3.2. $\Delta F = 0{,}91\,\mathrm{J}$, $\Delta S = 0$

A 2.3.3. $\Delta F = -0{,}069\,\mathrm{J}$, $\Delta S = 4{,}6 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$

A 2.3.4. $F_{\mathrm{Rot}} = G_{\mathrm{Rot}} = -1{,}4 \cdot 10^{7}\,\mathrm{J}$, $S_{\mathrm{Rot}} = 4{,}7 \cdot 10^{4}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$, $H_{\mathrm{Rot}} = U_{\mathrm{Rot}} = 5{,}0 \cdot 10^{6}\,\mathrm{kJ}$

A 2.3.5. $\Delta S = 3{,}20\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}$, $\Delta U = 2{,}08\,\mathrm{kJ}$ A 2.3.6. $\Delta F = -681\,\mathrm{kJ}$, $\Delta S = 1{,}1\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}$

A 2.3.7. $\Delta S = 1{,}42\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}$, $\Delta U = 426\,\mathrm{kJ}$

A 2.3.8. $\omega = 2{,}97 \cdot 10^{14}\,\mathrm{Hz}$, $\Delta F_{\mathrm{os}} = -4{,}13 \cdot 10^{6}\,\mathrm{J}$, $U_{\mathrm{os}} = 4{,}16 \cdot 10^{6}\,\mathrm{J}$,
$\Delta S_{\mathrm{os}} = 1{,}86 \cdot 10^{3}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$

A 2.3.9. $\Delta S_{\mathrm{os}} = 2{,}70\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}$

A 2.3.10. $\Delta S = 8{,}3\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}$, $T = 333{,}3\,\mathrm{K}$

A 2.3.11. $\Delta S = 0{,}83\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}$ bei konstantem Druck, $\Delta S = 0{,}59\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}$

A 2.3.12. Unabhängig von der Temperatur folgt als Entropiezunahme

$$\Delta S = 3\,R \ln 2 = 17{,}3\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}$$

A 2.3.13. $V_1 = 1980\,\mathrm{cm^3}$, $P = 65\,\mathrm{kW}$, $\eta = 0{,}63$

A 2.3.14. Die Über-CARNOT-Maschine entnimmt einem Wärmereservoir die Wärmemenge $Q$ und wandelt davon $\eta_{\mathrm{Ü}} Q$ in Arbeit um, $(1 - \eta_{\mathrm{Ü}})Q$ wird einem zweiten Reservoir zugeführt. Diese Wärmemenge kann mit Hilfe einer entgegengesetzt laufenden CARNOT-Maschine wieder dem ersten Wärmereservoir zugeführt werden, wozu die Arbeit $\frac{1 - \eta_{\mathrm{Ü}}}{1 - \eta}\,\eta Q$ angewandt werden muß ($\eta$ Wirkungsgrad der CARNOT-Maschine, wenn diese als Wärmekraftmaschine läuft). Insgesamt wird damit die mechanische Arbeit $\left(\eta_{\mathrm{Ü}} - \frac{1 - \eta_{\mathrm{Ü}}}{1 - \eta}\,\eta\right) Q = \frac{\eta_{\mathrm{Ü}} - \eta}{1 - \eta}\, Q > 0$ gewonnen, die als Wärmeenergie dem ersten Reservoir entzogen wurde, ohne daß dafür dem zweiten Reservoir Wärme zugeführt wurde. Das widerspricht dem II. Hauptsatz

A 2.3.15. $\eta = \dfrac{T_2}{T_1 - T_2}$, $T_1 > T_2$; $\eta = 3{,}6$, $P = 19{,}4\,\mathrm{W}$

A 2.3.16. Die zu gewinnende Arbeit ergibt sich nach dem I. Hauptsatz aus der Differenz der Inneren Energien. Bezeichnet $N$ die Teilchenzahl eines der beiden Gase, so folgt $-\Delta U = f N k (T_0 - T) = 29{,}1\,\mathrm{kJ}$. Konstanz der Entropien liefert für $f = 5$ $T = 293\,\mathrm{K}$

A 2.3.17. Aus $\delta Q - T\,\mathrm{d}S < 0$ folgt nach dem ersten Hauptsatz für konstantes Volumen und für konstante Temperatur $\mathrm{d}(U - TS) = \mathrm{d}F < 0$. Die Freie Energie nimmt ständig ab. Dieser Vorgang vollzieht sich so lange, bis die Freie Energie ein Minimum erreicht. Isotherm-isobare Prozesse sind daher im Gleichgewicht durch ein Minimum der Freien Energie $F$ gekennzeichnet

A 2.3.18. Aus $\delta Q - T\,\mathrm{d}S < 0$ folgt für $\mathrm{d}P = 0$, $\mathrm{d}T = 0$ nach dem ersten Hauptsatz $\mathrm{d}G = \mathrm{d}(U + PV - TS) < 0$. Im Gleichgewicht wird für isotherm-isobare Prozesse die Freie Enthalpie zu einem Minimum

A 2.4.1. $\sqrt{\overline{\Delta T^2}} = 110\,\mathrm{K}$, $\sqrt{\overline{\Delta P^2}} = 0{,}34 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mbar}$, $\sqrt{\overline{\Delta S^2}} = 7{,}6 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J K^{-1}}$

A 2.4.2. $\sqrt{\Delta G^2} = 5 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{J}$; $\overline{\Delta G^2} = RS^2 \dfrac{T^2}{NC_v} + \varkappa kPTV - 2k \dfrac{SRT^2}{C_v}$

A 2.4.3. $N = 1{,}45 \cdot 10^{4}$, $\sqrt{\overline{\Delta N^2}} = \sqrt{N} = 1{,}20 \cdot 10^{2}$

A 2.4.4. $\frac{\sqrt{\overline{\Delta P^2}}}{P} = \sqrt{\frac{\varkappa}{N}} = 0{,}01$, $P = \frac{NkT}{V} = 7 \cdot 10^{-10}$ mbar

A 2.4.5. $\sqrt{\overline{\Delta N^2}} = 10^4$, $\sigma = \sqrt{N} = 10^4$; $\Phi(1) = 0{,}8413$, d. h. knapp 16%

A 2.4.6. $\sqrt{\overline{\Delta P^2}} = 3 \cdot 10^{-12}$ mbar, $\sqrt{\frac{\overline{\Delta P^2}}{P^2}} = \sqrt{\frac{\varkappa}{N}} = 2{,}4 \cdot 10^{-8}$

A 2.4.7. $r_{\Delta S, \Delta P} = 0$

A 2.4.8. Aus $\overline{\Delta T \Delta S} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta V \Delta T} + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \overline{\Delta T^2}$ folgt mit $\overline{\Delta V \Delta T} = 0$, $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V =$

$= \frac{nC_v}{T}$, $r_{\Delta T \Delta S} = \frac{nC_v}{T}\sqrt{\frac{\overline{\Delta T^2}}{\overline{\Delta S^2}}} = \sqrt{\frac{C_v}{C_p}}$

A 2.4.9. $r_{\Delta S, \Delta V} = \sqrt{\frac{R}{C_p}}$. Mittlere Temperaturen: $r_{He} \doteq 0{,}63$, $r_{H_2} = 0{,}53$, $r_{CO_2} = 0{,}50$; hohe Temperaturen $r_{He} = 0{,}63$, $r_{H_2} = 0{,}47$, $r_{CO_2} = 0{,}38$ (Grenzwert)

A 2.4.10. $\sqrt{\overline{\Delta U^2}} = 1{,}4 \cdot 10^{-15}$ J; $\Delta U = T\Delta S - P\Delta V$, $\overline{\Delta U^2} = knT^2C_v$

A 2.4.11. Aus $A = \frac{mgl\varphi^2}{2}$ für kleine Auslenkungen folgt $\sqrt{\overline{\varphi^2}} = \sqrt{\frac{kT}{mgl}}$. Zahlen eingesetzt: $\sqrt{\overline{\varphi^2}}$ $= 3{,}2 \cdot 10^{-8} = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$ K

A 2.4.12. $D = \frac{2kT}{\overline{x^2}} = 1{,}38 \cdot 10^{-14}$ N m$^{-1}$ $= 1{,}41 \cdot 10^{-17}$ kp cm$^{-1}$

A 2.4.13. Die meßbaren Ströme müssen außerhalb des dreifachen Streubereiches der thermischen Schwankungen liegen:

$$I_{\min} = 3\sqrt{\frac{kT}{2 \cdot 0{,}125 \cdot 5 \cdot 10^4}} = 1{,}8 \cdot 10^{-12} \text{ A}$$

A 2.4.14. $W = \exp\left(-M\,\frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{2\,RT}\right)$, $\sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1{,}1 \cdot 10^3$ m s$^{-1}$

A 2.5.1. $\nu = 1{,}1 \cdot 10^{28}$ s$^{-1}$

A 2.5.2. 330 Stöße je Sekunde

A 2.5.3. $d\nu = \frac{N_A}{V}\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta$

A 3.1.1. $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = n\,RT$ mit $n = 0{,}00025$, $a = 0{,}0236$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}019$ m$^3$ kmol$^{-1}$; $R = 6{,}83 \cdot 10^3$ J kmol$^{-1}$ K$^{-1}$

A 3.1.2. $O_2$: $R = 6{,}54 \cdot 10^3$ J kmol$^{-1}$ K$^{-1}$, $N_2$: $R = 6{,}50 \cdot 10^3$ J kmol$^{-1}$ K$^{-1}$

A 3.1.3. $n = 0{,}182$, $a = 2{,}07$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}032$ m$^3$ kmol$^{-1}$, $R = 6{,}20 \cdot 10^3$ J kmol$^{-1}$ K$^{-1}$, $P = 92{,}3$ at

A 3.1.4. $\vartheta = 87\,°C$, ideales Gas $\vartheta = -65\,°C$ A 3.1.5. $P_Z = 90$ at

A 3.1.6. $2r_S = 2{,}9 \cdot 10^{-10}$ m

A 3.1.7. $\alpha = 0{,}00320\ K^{-1}$, $\beta = 0{,}00334\ K^{-1}$, $\varkappa = 0{,}0191\ K^{-1}$

A 3.1.8. $\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{VR}{V_0\left(RT + bP - \frac{2a}{V}\right)}$, $\beta = \frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P_0}\frac{R}{V-b}$,

$V_0 = V(0\,°C, P)$, $P_0 = P(0\,°C, V)$; $\alpha = 0{,}00352\ K^{-1}$, $\beta = 0{,}00367\ K^{-1}$

A 3.1.9.

| Gas | $P_k$ | $V_k$ | $T_k$ | $P = 10$ at | $P = 11$ at | $P = 12$ at |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $T$ in K | | |
| I | 59,3 | 0,090 | 167,8 | 1177 | 1294 | 1412 |
| II | 32,4 | 0,120 | 121,3 | 1167 | 1284 | 1400 |

A 3.2.1. $T_B = 515$ K

A 3.2.2. $B(300) = -0{,}23\ m^3$, $B(700) = 0{,}08\ m^3$

A 3.2.3. $F = 8{,}96$ kJ, $S = -22{,}4\ J\,K^{-1}$, $U = -107$ J; $F_{id} = 6{,}48$ kJ, $S_{id} = -16{,}2\ J\,K^{-1}$, $U_{id} = 0$

A 3.2.4. $C_p = 4{,}988\ kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}$, $\varkappa = 1{,}674$, $C_{v\,id} = C_v = 2{,}980\ kcal\,kmol^{-1}\,K^{-1}$

A 3.2.5. $\Delta P = 38{,}6$ at

A 3.2.6. Es muß $S$ konstant bleiben. Das führt auf $\lg V + \frac{0{,}00955}{V} = -0{,}639$, bezogen auf, ein Kilomol. Für $n = 0{,}04$ folgt $V = 9{,}0$ l

A 3.2.7. $\Delta P = -29{,}7$ at

A 3.2.8. $T_{inv} = 2a/Rb$, 208 K, 841 K, 1032 K. Schreibt man $T_{inv} = 27\,T_k/4$, so ergeben sich für die drei Gase die Inversionstemperaturen 224 K, 850 K, 1041 K

A 3.2.9. $V_M - V_{M\,id} = B$. Im kritischen Zustand ist $B = -19\,V_k/24$, für HCl gleich $-0{,}0475\ m^3\,kmol^{-1}$, relativ $-0{,}791$

A 3.2.10. a) $N = 2{,}37 \cdot 10^{18}$, b) $N = 2{,}61 \cdot 10^{18}$

A 3.2.11. ideales Gas: $\Delta F = -45{,}19$ kJ, reales Gas $\Delta F = -48{,}62$ kJ

A 3.2.12. ideales Gas $\Delta U = 8{,}17$ kJ, reales Gas $\Delta U = 9{,}00$ kJ

A 3.2.13. ideales Gas $\Delta H = 11{,}75$ kJ, reales Gas $\Delta H = 13{,}70$ kJ

A 3.2.14. $F = 2{,}6 \cdot 10^{-10}$ N A 3.2.15. $G = G_{id} + nPB$

A 3.2.16. reales Gas: $N = 2{,}75 \cdot 10^{24}$, ideales Gas: $N = 2{,}84 \cdot 10^{24}$

A 3.2.17. Mit $\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{600} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}\ m^3\,kmol^{-1}\,K^{-1}$, $\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{600} = 8{,}5 \cdot 10^{-5}\ m^3\,kmol^{-1}\,K^{-1}$ folgt $\Delta U = 7{,}9$ kJ

A 3.2.18. $P = nRT/(V - nB)$, $\Delta P = 43{,}2$ at

A 3.2.19. $dB/dT = 2{,}5 \cdot 10^{-5}\ m^3\,kmol^{-1}\,K^{-1}$, $\frac{d^2B}{dT^2} = -10^{-7}\ m^3\,kmol^{-1}\,K^{-2}$,

$C_p = 5{,}31$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$, $C_v = 3{,}04$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$, $C_v = -0{,}50$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$, $C_p = 0{,}83$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$

A 3.2.20. $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V$, für das VAN-DER-WAALSsche Gas ergibt sich

$$T_{\text{inv}} = \frac{2a}{9Rb}\left(2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2P}{a}}\right)^2, \quad \text{für } O_2\text{: } 128\,\text{K} < T < 330\,\text{K}$$

A 3.2.21. $U = U_{\text{id}} - nRT^2\left(\frac{n}{V}\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + \frac{n^2}{2V^2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} + \cdots\right)$

A 3.2.22. $C_v = C_{v\,\text{id}} - 2RT\left(\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + \frac{1}{2V^2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} + \cdots\right) - RT^2\left(\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}^2B}{\mathrm{d}T^2} + \frac{1}{2V^2}\frac{\mathrm{d}^2C}{\mathrm{d}T^2} + \cdots\right)$

$$C_p = C_{p\,\text{id}} - T\left(P\frac{\mathrm{d}^2B'}{\mathrm{d}T^2} + \frac{P^2}{2}\frac{\mathrm{d}^2C'}{\mathrm{d}T^2} + \cdots\right)$$

A 3.2.23. $B = 0{,}035 - \frac{95{,}5\,\text{K}}{T}$ (in m$^3$ kmol$^{-1}$), $B(300) = -0{,}283$ m$^3$ kmol$^{-1}$,

$a = 0{,}81$ at m$^6$ kmol$^{-2}$, $b = 0{,}035$ m$^3$ kmol$^{-1}$

A 3.3.1. Die Messung von $V_1$ und $V_2$ bei der Phasenumwandlung liefert die erforderlichen zwei Parameter zur Auflösung der transzendenten Gleichung (3.3.1./12) nach der VAN-DER-WAALSschen Größe $b$. (3.3.1./11) in (3.3.1./9) eingesetzt, liefert

$$a = \frac{P_s V_1^2 V_2^2}{V_1 V_2 - b(V_1 + V_2)}.$$

Damit kann $R$ aus (3.3.1./11) bestimmt werden

A 3.3.2. $\Delta T = 2{,}6$ K

A 3.3.3. $\mathrm{d}T = \frac{T(V_2 - V_1)}{Q}\,\mathrm{d}P$, daraus folgt $\mathrm{d}T = -9 \cdot 10^{-3}$ K, Schmelztemperatur $-0{,}009$ °C

A 3.3.4. $Q = 570$ kcal kg$^{-1}$, Meßwert 569 kcal kg$^{-1}$

A 3.3.5. $P = 0{,}128$ at, Meßwert 0,126 at

A 3.3.6. Es ist $C_G = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_G = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right] = C_p - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}$,

$$C_G = C_p - \frac{Q}{T}.$$

Für 100 °C folgt $C_G = -18$ kcal kmol$^{-1}$

A 3.3.7. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{P}\left(R - \frac{Q}{T}\right)$,

Volumenänderung $-5{,}1$ m$^3$ kmol$^{-1}$

A 3.3.8. 99,63 °C, 99,82 °C, 100,18 °C, 100,37 °C

A 3.3.9. $x = 6{,}9\%$

A 3.3.10. $x = 31{,}4\%$, nach Tafel 15: $x = 33{,}8\%$

A 3.3.11. $x = 28{,}4\%$ nach Tafel 15

A 3.3.12. $T = -45{,}7$ K, $x = 12{,}4\%$

A 3.4.1. $z = 8{,}9 \cdot 10^{28}\,\mathrm{s}^{-1}$, $\zeta = 6{,}8 \cdot 10^{9}\,\mathrm{s}^{-1}$, $\lambda = 6{,}7 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{m}$

A 3.4.2. $P < 0{,}12\,\mathrm{mbar}$

A 3.4.3. $w(10\,\lambda) = \mathrm{e}^{-10} = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$, $w(0{,}1\,\lambda) = 0{,}905\ldots$

A 3.4.4. $w(0{,}01) = 3{,}1 \cdot 10^{-17}$, $N = 2{,}7 \cdot 10^{22}$, $8{,}4 \cdot 10^{5}$ Teilchen

A 3.4.5. $Vz_{12} = 1{,}97 \cdot 10^{33}\,\mathrm{s}^{-1}$, $\lambda_{12} = 9{,}6 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m}$, $\lambda_{21} = 2{,}2 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m}$

A 3.4.6. $\eta = 9{,}4 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{Nsm}^{-2}$

A 3.4.7. $2r < 0{,}057\,\mathrm{m}$

A 3.4.8. $j_N = 2{,}04 \cdot 10^{16}\,\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{m}^{-2}$, $j_M = 1{,}98 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{kg\,s}^{-1}\,\mathrm{m}^{-2}$

A 3.4.9. $r_{\mathrm{S1}} + r_{\mathrm{S2}} = 2{,}7 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$

A 3.4.10. $P(z, \Delta t) = P_0 \mathrm{e}^{-cz}(1 + \Delta t D c^2)$, $c = 0{,}115\,\mathrm{m}^{-1}$, $P(10{,}100) = 0{,}0316\,(1 + 9 \cdot 10^{-5})$ at

A 3.4.11. $\sqrt{\overline{x^2}} = 2{,}28\,\mathrm{cm}$

A 3.4.12. $t = 10^5\,\mathrm{s} \approx 28\,\mathrm{h}$

A 3.4.13. $Q = 111\,\mathrm{kcal\,s}^{-1}$ bzw. $j = 55{,}5\,\mathrm{kcal\,m}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$

A 3.5.1. $\eta = 13{,}5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{Nsm}^{-2}$

A 3.5.2. $C = 254\,\mathrm{K}$, $U_{\mathrm{pot}} = 5{,}26 \cdot 10^{-21}\,\mathrm{J}$, $2r_0 = 3{,}33 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$

A 3.5.3. $-50\,°\mathrm{C}$: $2r_{\mathrm{S}} = 2{,}82 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$, $+\,50\,°\mathrm{C}$: $2r_{\mathrm{S}} = 2{,}70 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$

A 3.5.4. $u(300\,\mathrm{K}) = 1{,}17\,\mathrm{ms}^{-1}$, $u(250\,\mathrm{K}) = 0{,}87\,\mathrm{ms}^{-1}$

A 3.5.5. $300\,\mathrm{K}$: $\bar{u} = 3{,}3\,\mathrm{m\,s}^{-1}$, $400\,\mathrm{K}$: $\bar{u} = 2{,}7\,\mathrm{m\,s}^{-1}$

A 3.5.6. $300\,\mathrm{K}$: $u < 16{,}7\,\mathrm{m\,s}^{-1}$, $600\,\mathrm{K}$: $u < 27{,}2\,\mathrm{m\,s}^{-1}$

A 3.5.7. $0\,°\mathrm{C}$: $\lambda = 1{,}12 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{m}$, $500\,°\mathrm{C}$: $\lambda = 3{,}75 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{m}$

A 3.5.8. $z_n = z_0 - \lambda \cos\vartheta\,(1 + 0{,}406 + 0{,}406^2 + \cdots)$. Durch die Ebene $z = z_0$ wird daher im Mittel ein Impuls transportiert, der einer $z$-Ebene

$$z = z_0 - \lambda \cos\vartheta \left\{1 + \frac{1}{2}\left[0{,}406 + \frac{1}{2}\,(0{,}406^2 + \cdots)\right]\right\} = z_0 - 1{,}255\,\lambda \cos\vartheta$$

entspricht. Daraus folgt $\eta = \dfrac{1{,}255\,\lambda\,N_0 M \bar{v}}{N_{\mathrm{A}}}$

A 3.5.9. $D = \dfrac{1{,}683}{3}\,\lambda\bar{v}$; $0\,°\mathrm{C}$: $D = 0{,}106\,\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}^{-1}$, $500\,°\mathrm{C}$: $D = 0{,}599\,\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}^{-1}$

A 3.5.10. $\varkappa = 0{,}199\,\mathrm{kcal\,m}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{K}^{-1}$

A 4.1.1. $\mathrm{d}N = 3{,}3 \cdot 10^{14}$

A 4.1.2. $\mathrm{d}U = 1{,}1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{J}$

A 4.1.3. $\alpha = -638$

A 4.1.4. $\varepsilon \geqq 5{,}5\,\mathrm{eV}$

A 4.1.5. $\mathrm{d}N = 9{,}6 \cdot 10^{20}$, $N = 5{,}9 \cdot 10^{22}$

A 4.1.6. $\alpha = \ln \dfrac{2\,(2\pi\,\mu_{\mathrm{p}}\,kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 N_0} = 33{,}6$

A 4.1.7. $N \leqq 2{,}7 \cdot 10^{32}$

A 4.1.8. $N/V \ll \dfrac{g\sqrt{2\pi\,\mu\,kT}^3}{h^3} = 5 \cdot 10^{30}\,\mathrm{m}^{-3}$

A 4.1.9. $U = \frac{2\pi g V}{\mu h^3} \int\limits_0^\infty \frac{p^4 \, dp}{e^{\alpha + \frac{p^2}{2\mu k T}} \pm 1} = \frac{3 g V}{4\pi \mu h^3} \sqrt{2\pi \mu k T}^5 \sum_{m=0}^{\infty} (\mp 1)^m \frac{e^{-(m+1)\alpha}}{\sqrt{m+1}^5} =$

$$= \frac{3}{2} k T N \frac{\sum\limits_{m=0}^{\infty} (\mp 1)^m \frac{e^{-(m+1)\alpha}}{\sqrt{m+1}^5}}{\sum\limits_{m=0}^{\infty} (\mp 1)^m \frac{1}{(m+1)^{\frac{3}{2}}} e^{-(m+1)\alpha}}.$$

Für hinreichend hohe Temperaturen folgt $e^\alpha \gg 1$ und damit $U = 1{,}5\, k T N$

A 4.1.10. Nach (4.1.3./8) ist $J(+1) = 0{,}338$; nach (4.1.2./18) $J(-1) = 1{,}81$

A 4.2.1. $\lambda$-Skale: $\lambda_{\max} = 8110 \cdot 10^{-10}$ m, $\nu$-Skale: $\nu_{\max} = 2{,}10 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}$

A 4.2.2. $\lambda$-Skale: 7430 K $> T >$ 3720 K, $\nu$-Skale: 13080 K $> T >$ 6540 K

A 4.2.3. $T = 11200$ K

A 4.2.4. $T = 6170$ K

A 4.2.5. $\lambda_{\max} = 3 \cdot 10^{-10}$ m, Röntgenstrahlung

A 4.2.6. $N = \frac{4\pi g V}{c^2} \int\limits_0^\infty \frac{\nu^2 \, d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = 2{,}404 \frac{4\pi g V}{c^3} \frac{k^3 T^3}{h^3}$; $N = 5{,}5 \cdot 10^5$

A 4.2.7. $P = \frac{4}{3} \frac{\sigma'}{c} T^4 = 2{,}6 \cdot 10^3$ at

A 4.2.8. $f(x) = \frac{7}{15} + \frac{48}{\pi^4} \sum\limits_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^4} \cos n\pi x$. $x = 1$ führt auf $\sum\limits_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$

A 4.2.9. $Q = 1790$ kcal

A 4.2.10. $J = 39\ \mathrm{kcal\ h^{-1}}$

A 4.3.1. $P_0 = 2{,}1 \cdot 10^5$ at

A 4.3.2. $U - U_0 = 31$ J, $(U - U_0)/U_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$

A 4.3.3. $v_{\max} = 1390\ \mathrm{km\ s^{-1}}$

A 4.3.4. $\lambda = 5{,}23 \cdot 10^{-10}$ m

A 4.3.5. $\Delta c_v = 3{,}9 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{kcal\ kg^{-1}\ K^{-1}}$, $\frac{\Delta c_v}{c_v} = 0{,}0070$

A 4.3.6. $W_a - W_i = 4{,}45$ eV

A 4.3.7. $W_a - W_i = 1{,}9$ eV, $\nu_G = (W_a - W_i)/h = 4{,}59 \cdot 10^{14}$ Hz. Daraus folgt $\delta = 82{,}4$, $\nu = 2{,}18 \cdot 10^{15}$ Hz

A 4.3.8. $P_0 = 6{,}5 \cdot 10^5$ at, $U_0 = 9{,}6 \cdot 10^{10}\ \mathrm{J\ m^{-3}}$

A 4.3.9. $P = 5{,}9 \cdot 10^{22}$ at

A 4.3.10. $c_v = 6{,}4 \cdot 10^{13}\ \mathrm{kcal\ m^{-3}\ K^{-1}}$

A 4.3.11. $\nu = cN/4V$, $\nu = 0{,}75 \cdot 10^{48}\ \mathrm{s^{-1}\ m^{-2}}$

A 4.3.12. $T_{BE} = 17{,}1$ K

A 4.3.13. $N_{\max} = 5{,}88 \cdot 10^{28}$

A 4.3.14. $U = 80{,}3$ J, $P = 546$ at, $S = 11{,}2\ \mathrm{J\ K^{-1}}$

A 4.3.15. Im ersten Fall bleibt $N > N_{\max}$, daher verändert sich der Druck nicht. Im zweiten Falle folgt eine Verringerung des Druckes um 1,2 at

A 4.3.16. Abbruch der Reihe (4.1.3./10) nach dem zweiten Glied (Fall schwacher Entartung) ergibt $\alpha = 2{,}73$, $\mu_c = -3{,}77 \cdot 10^{-21}$ J

A 4.3.17. $U = 150\,R(1 + 3{,}3 \cdot 10^{-2}) = 298{,}0(1 + 0{,}033)$ kcal $= 308$ kcal, $P = 1450$ at

A 4.4.1. $C_{v\,\mathrm{os}} = 0{,}05\,R$

A 4.4.2. $T \gtrapprox 1{,}5\ T_0 = 3400$ K

A 4.4.3. $T/T_0 = 0{,}62,\ 1{,}08,\ 1{,}64$; aus Bild 59 folgt $C_{v\,\mathrm{os}} = 0{,}8\,R,\ 0{,}95\,R,\ 1{,}0\,R$

A 4.4.4. $C_{v\,\mathrm{Rot}} = R(1 + 10^{-6})$, $C_{v\,\mathrm{os}} = 3 \cdot 10^{-2}\,R$

A 4.4.5. Es kann nicht mehr unter der Voraussetzung $T \ll T_0$ gerechnet werden:

$$\Delta C_v = 2xR\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{2T_0}{T}}}{\left(e^{\frac{T_0}{T}} - 1\right)^3}\left[-2 + \frac{T_0}{T}\left(1 + 3e^{-\frac{T_0}{T}} + 6e^{-\frac{22}{T}}\right)\right] = 0{,}051\,R$$

A 4.4.6. $T \gg T_R = 29$ K

A 4.4.7. $U = R\left[T - T_R\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{45}\frac{T_R}{T} + \frac{8}{945}\frac{T_R^2}{T^2} + \cdots\right)\right]$, $T_R = 15{,}4$ K, $U = 14{,}53\,R$

A 4.4.8. $C_{v\,\mathrm{Rot}} = 0{,}8\,R$

A 4.4.9. $C_{v\,\mathrm{Rot}} = R\left[1 + \frac{1}{45}\left(\frac{T_R}{T}\right)^2 + \frac{16}{945}\left(\frac{T_R}{T}\right)^3\right]$, $C_{v\,\mathrm{Rot}} = 1{,}021\,R$

A 4.4.10. $C_{v\,\mathrm{Rot\,max}} = 1{,}1\,R$ für $T_{\max} = 0{,}81\,\frac{\hbar^2}{2Jk}$, HCl: $T_{\max} = 12{,}5$ K

A 4.4.11. $C_{v\,\mathrm{Rot}}$(Ortho-He) $= 0{,}259\,R$, $C_{v\,\mathrm{Rot}}$(Para-He) $= 1{,}93\,R$

A 4.4.12. $\frac{N(\text{Ortho-H}_2)}{N(\text{Para-H}_2)} = 3{,}6$

A 4.4.13. $\frac{N(\text{Ortho-D}_2)}{N(\text{Para-D}_2)} = 1{,}7$

A 4.4.14. $\Delta F = -RT\ln\left(3 + 2e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}\right)$, $\Delta C_v = -T\,\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{2}{3}\,R\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = 0{,}21\,R$

A 4.4.15. $C_v = 3{,}08\,R$

A 4.4.16. $T \gg T_R = 7{,}5$ K, $\tau = 12$, $Z = \left[\frac{2^4\sqrt{\pi}\,eV}{12N}\,\frac{(2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\left(\frac{T}{T_R}\right)^{\frac{3}{2}}\prod_{i=1}^{9}\frac{e^{-\frac{T_i}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_i}{T}}}\right]$

A 4.4.17.

| | $\tau$ | $g = \Pi(2n_s + 1)$ |
|---|---|---|
| $CH_4$ | $4 \cdot 3 = 12$ | $2^4 = 16$ |
| $CH_3D$ | $1 \cdot 3 = 3$ | $2^3 \cdot 3 = 24$ |
| $CH_2D_2$ | $1 \cdot 2 = 2$ | $2^2 \cdot 3^2 = 36$ |
| $CHD_3$ | $1 \cdot 3 = 3$ | $2 \cdot 3^3 = 54$ |
| $CD_4$ | $4 \cdot 3 = 12$ | $3^4 = 81$ |

A 4.5.1. $T = 2{,}91$ K

A 4.5.2. $s = 6$

A 4.5.3. $f(\nu)\,\mathrm{d}\nu = 3100$

A 4.5.4. gesamter Frequenzbereich, $d\nu = 10^{22} \cdots 10^{23}\,s^{-1}$

A 4.5.5. $C = 0{,}038\,R$

A 4.5.6. $U_0 = 354\,R = 704$ kcal kmol$^{-1}$

A 4.5.7. $\nu_g = 3{,}75 \cdot 10^{12}$ Hz

A 4.5.8. $C = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$

A 5.1.1. $K_p = 2{,}8 \cdot 10^{-6}$ atm, $P_N = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$ atm

A 5.1.2. Man kann sich auf das Glied $-\varepsilon_D/kT$ beschränken und erhält $\ln 2 = \frac{\varepsilon_D \Delta T}{kT^2}$, daraus $\Delta T = 74$ K

A 5.1.3. $P_H = 5 \cdot 10^{-16}$ atm, $N_H = 4 \cdot 10^9$

A 5.1.4. $(\Delta H)_P = 118{,}4$ kcal mol$^{-1}$

A 5.1.5. $\Delta Q = 3{,}7$ kcal mol$^{-1}$

A 5.1.6. $\zeta_{Cl_2} = 3{,}07$

A 5.1.7. $\zeta_H = -3{,}63$, $\zeta_{Cl} = 1{,}70$

A 5.1.8. $\lg K_p = -70{,}7$

A 5.1.9. $$\lg K_p = \frac{9440\,K}{T} - 1{,}28 = \lg \frac{\left(0{,}8 - \frac{y}{2}\right)\left(0{,}2 - \frac{y}{2}\right)}{y^2}$$

mit $P_{NO} = y = 0{,}01$, $T = 2110$ K

A 5.1.10. In nullter Näherung ist $\lg K_p = -0{,}975$, $P_{H_2O} = 1{,}2$ atm

A 5.1.11. $S(H_2) = 29{,}8$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$, $S(O_2) = 49{,}1$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$,

$S(H_2O) = 44{,}4$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$; $2\,S_{H_2} + S_{O_2} - 2\,S_{H_2O} = 19{,}9$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$

A 5.1.12. $$\lg K_p(T) = \frac{-0{,}434 \cdot 0{,}20 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}\,T} + \lg T - 2{,}21,\quad T = 450\,K : \lg K_p = -1{,}80,$$

$c_{HCl} = 0{,}20$, $c_{H_2} = 0{,}80$, $J_2$ wird bis auf einen relativen Anteil $c_{J_2} = 8 \cdot 10^{-4}$ aufgebraucht

A 5.1.13. $\frac{c_H^2}{c_{H_2}} = \frac{K_p}{10} = 1{,}24$, $c_H + c_{H_2} = 1$; $c_H = 0{,}65$, $c_{H_2} = 0{,}35$, $y = \frac{c_H}{2c_{H_2} + c_H} = 0{,}48$

A 5.1.14. $\frac{c_H^2}{c_{H_2}} = 0{,}124$, $c_H = 0{,}296$, $y = 0{,}174$

A 5.1.15. $j_{0s} = -2{,}45$, $j_{H_2}(3150) = -5{,}81$

A 5.1.16. $\varepsilon_D = 5{,}08$ eV

A 5.1.17. $\varepsilon_D = 4{,}49$ eV

A 5.1.18. $$K_p = \left[\frac{\mu\,(DCl)\,\mu\,(HBr)}{\mu\,(HCl)\,\mu\,(DBr)}\right]^{\frac{3}{2}} \frac{J\,(DCl)\,J\,(HBr)}{J\,(HCl\,J\,(DBr)} \frac{\nu\,(HCl)\,\nu\,(DBr)}{\nu\,(DCl)\,\nu\,(HBr)}$$

A 5.1.19. $K_p = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 8{,}5\%$

A 5.1.20. $c_2 = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$

A 5.1.21. $\alpha = 10^{-88}$; die unter Normalverhältnissen vorhandenen Ladungsträger sind also nicht durch das Gleichgewicht der thermischen Ionisierung zu erklären

A 5.1.22. $$\Delta N^- = -\frac{N_0^-}{2} + \sqrt{c(T) + \frac{(N_0^-)^2}{4}},\quad c(T) = 10^{43{,}37} - \frac{5{,}154 \cdot 10^9}{T} + 3 \lg T$$

$$c \gg \frac{(N_0^-)^2}{4} : \Delta N^- = \sqrt{c(T)};\quad c \ll \frac{(N_0^-)^2}{4} : \Delta N^- = \frac{c(T)}{N_0^-}$$

A 5.1.23. Aus $\mu_{c^+} = \mu_{c^-} = 0$ folgt $S = \frac{28\pi^5 k^4 T^3}{45 c^3 h^3} = 8{,}8 \cdot 10^{17}$ J K$^{-1}$

A 5.1.24. $10^7$ K : $\Delta N^- = \Delta N^+ = 10^{-454}$ m$^{-3}$; $10^8$ K : $\Delta N^- = \Delta N^+ = 10^{7{,}9}$ m$^{-3}$

A 5.2.1. $\Delta T = -0{,}69$ K

A 5.2.2. $\Delta P = 0{,}010$ atm

A 5.2.3. $\dfrac{m_S}{m_L} = 0{,}05$

A 5.2.4. $Q = 3180$ kcal

A 5.2.5. $\dfrac{|P_{el}|}{P_I + |P_{el}|} = 0{,}08,\ P_I + |P_{el}| = 2{,}40$ atm, $P_I = 2{,}21$ atm

A 5.2.6. $9{,}7 \cdot 10^5$ l

A 5.2.7. $P = 0{,}023$ atm

A 5.2.8. $c = N_{max}/N_0 = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$

A 5.2.9. $G_2 - G_1 = N_{L0}\, kT c_0 \ln \dfrac{c}{c_0}$, $N_0$ Zahl der gelösten Moleküle, $N_L$ Zahl der Wassermoleküle, Index Null kennzeichnet den Anfangszustand, $c = N_0/N_L$, $c_0 = N_0/N_{L0}$; $G_2 - G_1 = 453$ J

A 5.2.10. $2{,}1 \cdot 10^{16}$

A 5.2.11. $n = 0{,}14$ mol/l

A 5.2.12. $p$H $= 8{,}72$, $\gamma = 1{,}05 \cdot 10^{-4}$

A 5.2.13. $n > 1{,}3 \cdot 10^{-3}$

A 5.2.14.

| $n$ | $K$ $10^{-5}$ | $10^{-6}$ | $10^{-7}$ | $10^{-8}$ | $10^{-9}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | 0,0001 | 0,0003 | 0,0010 | 0,0032 |
| 0,1 | 0,0001 | 0,0003 | 0,0010 | 0,0032 | 0,0100 |
| 0,01 | 0,0003 | 0,0010 | 0,0032 | 0,0100 | 0,0311 |
| 0,001 | 0,0010 | 0,0032 | 0,0100 | 0,0311 | 0,095 |

A 5.2.15. $D = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ m

A 5.2.16. $\vartheta_E = -1{,}65\,°$C

A 5.2.17. Die Poissonsche Gleichung ergibt $\Delta\psi - \dfrac{1}{D^2}\psi = 0$ mit

$$\frac{1}{D^2} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 V k T} \sum_i Z_i^2 N_i.$$

Mit $Z_1 = 1,\ Z_2 = 1,\ Z_3 = 1, Z_4 = 2$ folgt $D = 3{,}3 \cdot 10^{-10}$ m

A 5.2.18. $P = 8{,}1$ atm

A 5.2.19. $\dfrac{N}{V} \ll \dfrac{\varepsilon^2 k^3 T^3}{Z^6}$ oder auch $D \gg \bar{r}$

A 5.2.20. $\delta Q = T^2 \left(\dfrac{\partial}{\partial T}\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V$

A 5.3.1. $\Delta N/N = -0{,}17$; $\Delta t = 305$ h

A 5.3.2. $\Delta N/N = -0{,}036$, $\Delta N = -9{,}55 \cdot 10^{16}$, $\Delta Q = 22{,}3$ kcal

A 5.3.3. $\vec{k} = 2{,}8$ (22,4 l mol$^{-1}$ min$^{-1}$)

A 5.3.4. $\Delta n_0 = 0{,}010$ kmol m$^{-3}$

A 5.3.5. $-\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = k_j n^j,\ n(t) = [n_0^{1-j} - (1-j) k_j t]^{\frac{1}{1-j}}$

A 5.3.6. Der Nenner im ersten Summanden (5.3.4./7) wird negativ. Der geforderte Zustand wird bei der angegebenen Temperatur niemals erreicht

A 5.3.7. $t_{1/2} = \dfrac{n_0^{1-j}}{(1-j) k_j}\left[1 - \left(\dfrac{1}{2}\right)^{1-j}\right]$

A 5.3.8. Aus $n_{HJ} = c + \vec{n}_{HJ} - \overleftarrow{n}_{HJ}$, $\vec{n}_{HJ} - \overleftarrow{n}_{HJ} = -y$, $n_{H_2} = n_{Cl_2} = 0{,}5\,y$ folgt

$$-\frac{dy}{dt} = \frac{\vec{k}}{4}\,y^2 - \overleftarrow{k}(c-y)^2,\quad t = \int \frac{dy}{\overleftarrow{k}(c-y)^2 - \frac{\vec{k}}{4}\,y^2}$$

A 5.3.9. Für $k = \text{const}\,\sqrt{T}\,e^{-\frac{U_0}{RT}}$ folgt $U_0 = 33{,}4 \cdot 10^3$ kcal kmol$^{-1}$

A 5.3.10. $\dfrac{k(600\text{ K})}{k(500\text{ K})} = 2{,}5$

A 5.3.11. $q = \dfrac{p w_1 w_2}{1 - p w_1 w_2}$, $p w_1 w_2 < 1$, $w_2 < 0{,}666$

A 5.3.12. $x = 25$, $x = 2500$

A 5.3.13. $\dfrac{dn_{Cl_2}}{dt} = 7{,}5 \cdot 10^{-5}$ kmol m$^{-3}$ s$^{-1}$

A 5.3.14. $\dfrac{dn_{Cl_2}}{dt} = -3{,}8 \cdot 10^{-4}$ kmol m$^{-3}$ s$^{-1}$

A 5.3.15. $x = 22{,}5$, $x = 9{,}0 \cdot 10^4$

# Tafeln

Tafel 1. Verteilungsdichte $f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}}$ der normierten Normalverteilung

| $z$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0, | ,3989 | ,3970 | ,3910 | ,3814 | ,3683 | ,3521 | ,3332 | ,3123 | ,2897 | ,2661 |
| 1, | ,2420 | ,2179 | ,1942 | ,1714 | ,1497 | ,1295 | ,1109 | ,0940 | ,0789 | ,0656 |
| 2, | ,0540 | ,0440 | ,0355 | ,0283 | ,0224 | ,0175 | ,0136 | ,0104 | ,0079 | ,0060 |
| 3, | ,0044 | ,0033 | ,0024 | ,0017 | ,0012 | ,0009 | ,0006 | ,0004 | ,0003 | ,0002 |

Tafel 2. Verteilungsfunktion der normierten Normalverteilung $\Phi(z_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z_0} e^{-\frac{z^2}{2}} dz$

| $z_0$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | ,5000 | ,5040 | ,5080 | ,5120 | ,5160 | ,5199 | ,5239 | ,5279 | ,5319 | ,5359 |
| 0,1 | ,5398 | ,5438 | ,5478 | ,5517 | ,5557 | ,5596 | ,5636 | ,5675 | ,5714 | ,5753 |
| 0,2 | ,5793 | ,5832 | ,5871 | ,5910 | ,5948 | ,5987 | ,6026 | ,6064 | ,6103 | ,6141 |
| 0,3 | ,6179 | ,6217 | ,6255 | ,6293 | ,6331 | ,6368 | ,6406 | ,6443 | ,6480 | ,6517 |
| 0,4 | ,6554 | ,6591 | ,6628 | ,6664 | ,6700 | ,6736 | ,6772 | ,6808 | ,6844 | ,6879 |
| 0,5 | ,6915 | ,6950 | ,6985 | ,7019 | ,7054 | ,7088 | ,7123 | ,7157 | ,7190 | ,7224 |
| 0,6 | ,7257 | ,7291 | ,7324 | ,7357 | ,7389 | ,7422 | ,7454 | ,7486 | ,7517 | ,7549 |
| 0,7 | ,7580 | ,7611 | ,7642 | ,7673 | ,7703 | ,7734 | ,7764 | ,7794 | ,7823 | ,7852 |
| 0,8 | ,7881 | ,7910 | ,7939 | ,7967 | ,7995 | ,8023 | ,8051 | ,8078 | ,8106 | ,8133 |
| 0,9 | ,8159 | ,8186 | ,8212 | ,8238 | ,8264 | ,8289 | ,8315 | ,8340 | ,8365 | ,8389 |
| 1,0 | ,8413 | ,8438 | ,8461 | ,8485 | ,8508 | ,8531 | ,8554 | ,8577 | ,8599 | ,8621 |
| 1,1 | ,8643 | ,8665 | ,8686 | ,8708 | ,8729 | ,8749 | ,8770 | ,8790 | ,8810 | ,8830 |
| 1,2 | ,8849 | ,8869 | ,8888 | ,8907 | ,8925 | ,8944 | ,8962 | ,8980 | ,8997 | ,9015 |
| 1,3 | ,9032 | ,9049 | ,9066 | ,9082 | ,9099 | ,9115 | ,9131 | ,9147 | ,9162 | ,9177 |

Fortsetzung der Tafel nächste Seite

Tafel 2 (Fortsetzung)

| $z_0$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,4 | ,9192 | ,9207 | ,9222 | ,9236 | ,9251 | ,9265 | ,9279 | ,9292 | ,9306 | ,9319 |
| 1,5 | ,9332 | ,9345 | ,9357 | ,9370 | ,9382 | ,9394 | ,9406 | ,9418 | ,9429 | ,9441 |
| 1,6 | ,9452 | ,9463 | ,9474 | ,9484 | ,9495 | ,9505 | ,9515 | ,9525 | ,9535 | ,9545 |
| 1,7 | ,9554 | ,9564 | ,9573 | ,9582 | ,9591 | ,9599 | ,9608 | ,9616 | ,9625 | ,9633 |
| 1,8 | ,9641 | ,9649 | ,9656 | ,9664 | ,9671 | ,9678 | ,9686 | ,9693 | ,9699 | ,9706 |
| 1,9 | ,9713 | ,9719 | ,9726 | ,9732 | ,9738 | ,9744 | ,9750 | ,9756 | ,9761 | ,9767 |
| 2,0 | ,9772 | ,9778 | ,9783 | ,9788 | ,9793 | ,9798 | ,9803 | ,9808 | ,9812 | ,9817 |
| 2,1 | ,9821 | ,9826 | ,9830 | ,9834 | ,9838 | ,9842 | ,9846 | ,9850 | ,9854 | ,9857 |
| 2,2 | ,9861 | ,9864 | ,9868 | ,9871 | ,9875 | ,9878 | ,9881 | ,9884 | ,9887 | ,9890 |
| 2,3 | ,9893 | ,9896 | ,9898 | ,9901 | ,9904 | ,9906 | ,9909 | ,9911 | ,9913 | ,9916 |
| 2,4 | ,9918 | ,9920 | ,9922 | ,9925 | ,9927 | ,9929 | ,9931 | ,9932 | ,9934 | ,9936 |
| 2,5 | ,9938 | ,9940 | ,9941 | ,9943 | ,9945 | ,9946 | ,9948 | ,9949 | ,9951 | ,9952 |
| 2,6 | ,9953 | ,9955 | ,9956 | ,9957 | ,9959 | ,9960 | ,9961 | ,9962 | ,9963 | ,9964 |
| 2,7 | ,9965 | ,9966 | ,9967 | ,9968 | ,9969 | ,9970 | ,9971 | ,9972 | ,9973 | ,9974 |
| 2,8 | ,9974 | ,9975 | ,9976 | ,9977 | ,9977 | ,9978 | ,9979 | ,9979 | ,9980 | ,9981 |
| 2,9 | ,9981 | ,9982 | ,9982 | ,9983 | ,9984 | ,9984 | ,9985 | ,9985 | ,9986 | ,9986 |

| $z_0 =$ 3,0 | 3,1 | 3,2 | 3,3 | 3,4 | 3,5 | 3,6 | 3,7 | 3,8 | 3,9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Phi(z_0) =$ ,9987 | ,9990 | ,9993 | ,9995 | ,9997 | ,9998 | ,9998 | ,9999 | ,9999 | 1,0000 |

Asymptotische Formel für große Werte $z_0$

$$\Phi(z_0) = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{-\frac{z_0^2}{2}}}{z_0} \left(1 - \frac{2!}{1!\,2 z_0^2} + \frac{4!}{2!\,2^2 z_0^4} \mp \cdots\right).$$

Tafel 3. Werte von $t_\alpha$ für $P(|t| < t_\alpha) = 1 - \alpha$ bei der $t$-Verteilung

| $f$ | $P$ 0,9 | 0,95 | 0,98 | 0,99 | 0,999 | $f$ | $P$ 0,9 | 0,95 | 0,98 | 0,99 | 0,999 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6,31 | 12,71 | 31,82 | 63,66 | 636,62 | 14 | 1,76 | 2,15 | 2,62 | 2,98 | 4,14 |
| 2 | 2,92 | 4,30 | 6,97 | 9,93 | 31,60 | 15 | 1,75 | 2,13 | 2,60 | 2,95 | 4,07 |
| 3 | 2,35 | 3,18 | 4,54 | 5,84 | 12,94 | 16 | 1,75 | 2,12 | 2,58 | 2,92 | 4,02 |
| 4 | 2,13 | 2,78 | 3,75 | 4,60 | 8,61 | 17 | 1,74 | 2,11 | 2,57 | 2,90 | 3,97 |
| 5 | 2,02 | 2,57 | 3,37 | 4,03 | 6,86 | 18 | 1,73 | 2,10 | 2,55 | 2,88 | 3,92 |
| 6 | 1,94 | 2,45 | 3,14 | 3,71 | 5,96 | 19 | 1,73 | 2,09 | 2,54 | 2,86 | 3,88 |
| 7 | 1,90 | 2,37 | 3,00 | 3,50 | 5,40 | 20 | 1,72 | 2,09 | 2,53 | 2,85 | 3,85 |
| 8 | 1,86 | 2,31 | 2,90 | 3,36 | 5,04 | 25 | 1,71 | 2,06 | 2,49 | 2,79 | 3,72 |
| 9 | 1,83 | 2,26 | 2,82 | 3,25 | 4,78 | 30 | 1,70 | 2,04 | 2,46 | 2,75 | 3,65 |
| 10 | 1,81 | 2,23 | 2,76 | 3,17 | 4,59 | 40 | 1,68 | 2,02 | 2,42 | 2,70 | 3,55 |
| 11 | 1,80 | 2,20 | 2,72 | 3,11 | 4,44 | 60 | 1,67 | 2,00 | 2,39 | 2,66 | 3,46 |
| 12 | 1,78 | 2,18 | 2,68 | 3,06 | 4,32 | 120 | 1,66 | 1,98 | 2,36 | 2,62 | 3,37 |
| 13 | 1,77 | 2,16 | 2,65 | 3,01 | 4,22 | $\infty$ | 1,65 | 1,96 | 2,33 | 2,58 | 3,29 |

Tafel 4. Multiplikatoren $L_1$ und $L_2$ für die Konfidenzgrenzen der Streuung

| $f$ | $\alpha$ 0,10 | | 0,05 | | 0,025 | | 0,01 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,61 | 7,96 | 0,51 | 15,9 | 0,45 | 31,9 | 0,39 | 79,8 |
| 2 | 0,66 | 3,08 | 0,58 | 4,42 | 0,52 | 6,28 | 0,47 | 9,98 |
| 3 | 0,69 | 2,27 | 0,62 | 2,92 | 0,57 | 3,73 | 0,51 | 5,11 |
| 4 | 0,72 | 1,94 | 0,65 | 2,37 | 0,60 | 2,87 | 0,55 | 3,67 |
| 5 | 0,74 | 1,76 | 0,67 | 2,09 | 0,62 | 2,45 | 0,58 | 3,00 |
| 6 | 0,75 | 1,65 | 0,69 | 1,92 | 0,64 | 2,20 | 0,60 | 2,62 |
| 7 | 0,76 | 1,57 | 0,71 | 1,80 | 0,66 | 2,04 | 0,62 | 2,38 |
| 8 | 0,77 | 1,51 | 0,72 | 1,71 | 0,68 | 1,92 | 0,63 | 2,20 |
| 9 | 0,78 | 1,47 | 0,73 | 1,65 | 0,69 | 1,83 | 0,64 | 2,08 |
| 10 | 0,79 | 1,43 | 0,74 | 1,59 | 0,70 | 1,75 | 0,66 | 1,98 |
| 12 | 0,80 | 1,38 | 0,76 | 1,52 | 0,72 | 1,65 | 0,68 | 1,83 |
| 15 | 0,82 | 1,32 | 0,77 | 1,44 | 0,74 | 1,55 | 0,70 | 1,69 |
| 20 | 0,84 | 1,27 | 0,80 | 1,36 | 0,77 | 1,44 | 0,73 | 1,56 |
| 30 | 0,86 | 1,21 | 0,83 | 1,27 | 0,80 | 1,34 | 0,77 | 1,42 |
| 40 | 0,88 | 1,17 | 0,85 | 1,23 | 0,82 | 1,28 | 0,79 | 1,34 |
| 60 | 0,90 | 1,14 | 0,87 | 1,18 | 0,85 | 1,22 | 0,82 | 1,27 |
| 120 | 0,93 | 1,09 | 0,90 | 1,12 | 0,89 | 1,14 | 0,87 | 1,17 |

Tafel 5. $\chi^2$-Verteilung. Risikowahrscheinlichkeit $\alpha = 1 - P$

| $f$ | $\alpha$ 0,01 | 0,05 | 0,10 | 0,50 | 0,90 | 0,99 | 0,999 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | ,00016 | ,0039 | ,0158 | ,455 | 2,71 | 6,62 | 10,8 |
| 2 | ,0201 | ,103 | ,211 | 1,39 | 4,61 | 9,21 | 13,8 |
| 3 | ,115 | ,352 | ,584 | 2,37 | 6,25 | 11,3 | 16,3 |
| 4 | ,297 | ,711 | 1,06 | 3,36 | 7,78 | 13,3 | 18,5 |
| 5 | ,554 | 1,15 | 1,61 | 4,35 | 9,24 | 15,1 | 20,5 |
| 6 | ,872 | 1,64 | 2,20 | 5,35 | 10,6 | 16,8 | 22,5 |
| 7 | 1,24 | 2,17 | 2,83 | 6,35 | 12,0 | 18,5 | 24,3 |
| 8 | 1,65 | 2,73 | 3,49 | 7,34 | 13,4 | 20,1 | 26,1 |
| 9 | 2,09 | 3,33 | 4,17 | 8,34 | 14,7 | 21,7 | 27,9 |
| 10 | 2,56 | 3,94 | 4,87 | 9,34 | 16,0 | 23,2 | 29,6 |
| 11 | 3,05 | 4,57 | 5,58 | 10,3 | 17,3 | 24,7 | 31,3 |
| 12 | 3,57 | 5,23 | 6,30 | 11,3 | 18,5 | 26,2 | 32,9 |
| 13 | 4,11 | 5,89 | 7,04 | 12,3 | 19,8 | 27,7 | 34,5 |
| 14 | 4,66 | 6,57 | 7,79 | 13,3 | 21,1 | 29,1 | 36,1 |
| 15 | 5,23 | 7,26 | 8,55 | 14,3 | 22,3 | 30,6 | 37,7 |
| 16 | 5,81 | 7,96 | 9,31 | 15,3 | 23,5 | 32,0 | 39,3 |
| 17 | 6,41 | 8,67 | 10,1 | 16,3 | 24,8 | 33,4 | 40,8 |
| 18 | 7,01 | 9,39 | 10,9 | 17,3 | 26,0 | 34,8 | 42,3 |
| 19 | 7,63 | 10,1 | 11,7 | 18,3 | 27,2 | 36,2 | 43,8 |
| 20 | 8,26 | 10,9 | 12,4 | 19,3 | 28,4 | 37,6 | 45,3 |

Fortsetzung der Tafel nächste Seite

Tafel 5 (Fortsetzung)

| $f$ | $\alpha$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,01 | 0,05 | 0,10 | 0,50 | 0,90 | 0,99 | 0,999 |
| 25 | 11,5 | 14,6 | 16,5 | 24,3 | 34,4 | 44,3 | 52.6 |
| 30 | 15,0 | 18,5 | 20,6 | 29,3 | 40,3 | 50,9 | 59,7 |
| 40 | 22,2 | 26,5 | 29,1 | 39,3 | 51,8 | 63,7 | 73,4 |
| 50 | 29,7 | 34,8 | 37,7 | 49,3 | 63,2 | 76,2 | 86,7 |
| 100 | 70,1 | 77,9 | 82,4 | 99,3 | 118,5 | 135,8 | 149,4 |

Tafel 6. Werte von $\lambda_\alpha$ für den Test auf Normalverteilung

| $\lambda_\alpha$ | $P$ | $\lambda_\alpha$ | $P$ | $\lambda_\alpha$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,30 | 1,000 | 0,80 | 0,5441 | 1,60 | 0,0120 |
| 0,35 | 0,9997 | 0,85 | 0,4653 | 1,70 | 0,0062 |
| 0,40 | 0,9972 | 0,90 | 0,3927 | 1,80 | 0,0032 |
| 0,45 | 0,9874 | 0,95 | 0,3275 | 1,90 | 0,0015 |
| 0,50 | 0,9639 | 1,00 | 0,2700 | 2,00 | 0,0007 |
| 0,55 | 0,9228 | 1,10 | 0,1777 | 2,10 | 0,0003 |
| 0,60 | 0,8643 | 1,20 | 0,1122 | 2,20 | 0,0001 |
| 0,65 | 0,7920 | 1,30 | 0,0681 | 2,30 | 0,0000 |
| 0,70 | 0,7112 | 1,40 | 0,0397 | 2,40 | 0,0000 |
| 0,75 | 0,6272 | 1,50 | 0,0222 | 2,50 | 0,0000 |

Tafel 7. $F_\alpha$ für $\alpha = 0{,}01$ (obere Zeile) und $\alpha = 0{,}005$ (untere Zeile)

| $f_2$ | $f_1$ Freiheitsgrade für die größere Varianz | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 20 | 30 | 40 | $\infty$ |
| 2 | 99,0 | 99,2 | 99,3 | 99,3 | 99,3 | 99,3 | 99,4 | 99,4 | 99,4 | 99,5 | 99,5 | 99,5 | 99,5 |
| | 199 | 199 | 199 | 199 | 199 | 199 | 199 | 199 | 199 | 199 | 199 | 199 | 200 |
| 3 | 30,8 | 29,5 | 28,7 | 28,2 | 27,9 | 27,7 | 27,5 | 27,3 | 27,2 | 26,7 | 26,5 | 26,4 | 26,1 |
| | 49,8 | 47,5 | 46,2 | 45,4 | 44,8 | 44,4 | 44,1 | 43,9 | 43,7 | 42,8 | 42,5 | 42,3 | 41,8 |
| 4 | 18,0 | 16,7 | 16,0 | 15,5 | 15,2 | 15,0 | 14,8 | 14,7 | 14,5 | 14,0 | 13,8 | 13,7 | 13,5 |
| | 26,3 | 24,3 | 23,2 | 22,5 | 22,0 | 21,6 | 21,4 | 21,1 | 21,0 | 20,2 | 19,9 | 19,8 | 19,3 |
| 5 | 13,3 | 12,1 | 11,4 | 11,0 | 10,7 | 10,5 | 10,3 | 10,2 | 10,1 | 9,55 | 9,38 | 9,29 | 9,02 |
| | 18,3 | 16,5 | 15,6 | 14,9 | 14,5 | 14,2 | 14,0 | 13,8 | 13,6 | 12,9 | 12,7 | 12,5 | 12,1 |
| 6 | 10,9 | 9,78 | 9,15 | 8,75 | 8,47 | 8,26 | 8,10 | 7,98 | 7,87 | 7,39 | 7,23 | 7,14 | 6,88 |
| | 14,5 | 12,9 | 12,0 | 11,5 | 11,1 | 10,8 | 10,6 | 10,4 | 10,3 | 9,59 | 9,36 | 9,24 | 8,88 |
| 7 | 9,55 | 8,45 | 7,85 | 7,46 | 7,19 | 7,00 | 6,84 | 6,71 | 6,62 | 6,15 | 5,98 | 5,90 | 5,65 |
| | 12,4 | 10,9 | 10,1 | 9,52 | 9,16 | 8,89 | 8,68 | 8,51 | 8,38 | 7,75 | 7,53 | 7,42 | 7,08 |

Fortsetzung der Tafel nächste Seite

Tafel 7 (Fortsetzung)

| $f_2$ | $f_1$ Freiheitsgrade für die größere Varianz 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 20 | 30 | 40 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 8,65 | 7,59 | 7,01 | 6,63 | 6,37 | 6,19 | 6,03 | 5,91 | 5,82 | 5,36 | 5,20 | 5,11 | 4,86 |
| | 11,0 | 9,60 | 8,81 | 8,30 | 7,95 | 7,69 | 7,50 | 7,43 | 7,21 | 6,61 | 6,40 | 6,29 | 5,95 |
| 9 | 8,02 | 6,99 | 6,42 | 6,06 | 5,80 | 5,62 | 5,47 | 5,35 | 5,26 | 4,80 | 4,64 | 4,56 | 4,31 |
| | 10,1 | 8,72 | 7,96 | 7,47 | 7,13 | 6,88 | 6,69 | 6,54 | 6,42 | 5,83 | 5,62 | 5,52 | 5,19 |
| 10 | 7,56 | 6,55 | 5,99 | 5,64 | 5,39 | 5,21 | 5,06 | 4,95 | 4,85 | 4,41 | 4,25 | 4,17 | 3,91 |
| | 9,43 | 8,08 | 7,34 | 6,87 | 6,54 | 6,30 | 6,12 | 5,97 | 5,85 | 5,27 | 5,07 | 4,97 | 4,64 |
| 12 | 6,93 | 5,95 | 5,41 | 5,06 | 4,82 | 4,65 | 4,50 | 4,39 | 4,30 | 3,86 | 3,70 | 3,61 | 3,36 |
| | 8,51 | 7,23 | 6,52 | 6,07 | 5,76 | 5,52 | 5,35 | 5,20 | 5,09 | 4,53 | 4,33 | 4,23 | 3,90 |
| 14 | 6,51 | 5,56 | 5,03 | 4,69 | 4,46 | 4,28 | 4,14 | 4,03 | 3,94 | 3,51 | 3,34 | 3,26 | 3,00 |
| | 7,92 | 6,68 | 6,00 | 5,56 | 5,26 | 5,03 | 4,86 | 4,72 | 4,60 | 4,06 | 3,86 | 3,76 | 3,44 |
| 16 | 6,23 | 5,29 | 4,77 | 4,44 | 4,20 | 4,03 | 3,89 | 3,78 | 3,69 | 3,25 | 3,10 | 3,01 | 2,75 |
| | 7,51 | 6,30 | 5,64 | 5,21 | 4,91 | 4,69 | 4,52 | 4,38 | 4,27 | 3,73 | 3,54 | 3,44 | 3,11 |
| 20 | 5,85 | 4,94 | 4,43 | 4,10 | 3,87 | 3,71 | 3,56 | 3,45 | 3,37 | 2,94 | 2,77 | 2,69 | 2,42 |
| | 6,99 | 5,82 | 5,17 | 4,76 | 4,47 | 4,26 | 4,09 | 3,96 | 3,85 | 3,32 | 3,12 | 3,02 | 2,69 |
| 30 | 5,39 | 4,51 | 4,02 | 3,70 | 3,47 | 3,30 | 3,17 | 3,06 | 2,98 | 2,55 | 2,38 | 2,29 | 2,01 |
| | 6,35 | 5,24 | 4,62 | 4,23 | 3,95 | 3,74 | 3,58 | 3,45 | 3,34 | 2,82 | 2,63 | 2,52 | 2,18 |
| 40 | 5,18 | 4,31 | 3,83 | 3,51 | 3,29 | 3,12 | 2,99 | 2,88 | 2,80 | 2,37 | 2,20 | 2,11 | 1,81 |
| | 6,07 | 4,98 | 4,37 | 3,99 | 3,71 | 3,51 | 3,35 | 3,22 | 3,12 | 2,60 | 2,40 | 2,30 | 1,93 |
| ∞ | 4,60 | 3,78 | 3,32 | 3,02 | 2,80 | 2,64 | 2,51 | 2,41 | 2,32 | 1,87 | 1,69 | 1,59 | 1,00 |
| | 5,30 | 4,28 | 3,72 | 3,35 | 3,09 | 2,90 | 2,74 | 2,62 | 2,52 | 2,00 | 1,79 | 1,67 | 1,00 |

Tafel 8. Umrechnung physikalisch-technischer Einheiten

Energie

| | Ws; J | kpm | kcal | MeV |
|---|---|---|---|---|
| Ws, J | 1 | 0,10197 | $2,3885 \cdot 10^{-4}$ | $6,242 \cdot 10^{12}$ |
| kpm | 9,80665 | 1 | $2,3423 \cdot 10^{-3}$ | $6,121 \cdot 10^{13}$ |
| kcal | 4186,84 | 426,935 | 1 | $2,613 \cdot 10^{16}$ |
| MeV | $1,602 \cdot 10^{-13}$ | $1,634 \cdot 10^{-14}$ | $3,826 \cdot 10^{-17}$ | 1 |

Kraft

| | N | kp |
|---|---|---|
| N | 1 | 0,10197 |
| kp | 9,80665 | 1 |

Fortsetzung der Tafel nächste Seite

Tafel 8 (Fortsetzung)
Druck

| | $kp\,cm^{-2} = at$ | atm | $N m^{-2}$ | mbar | Torr |
|---|---|---|---|---|---|
| $kp\,cm^{-2} = at$ | 1 | 0,96784 | $9{,}8067 \cdot 10^4$ | 980,67 | 735,56 |
| atm | 1,0332 | 1 | $1{,}01325 \cdot 10^5$ | 1013,25 | 760 |
| $N m^{-2}$ | $1{,}01972 \cdot 10^{-5}$ | $9{,}8692 \cdot 10^{-6}$ | 1 | 0,0100 | 0,0075 |
| mbar | $1{,}01972 \cdot 10^{-3}$ | $9{,}8692 \cdot 10^{-4}$ | 100 | 1 | 0,75006 |
| Torr | $1{,}3595 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}31579 \cdot 10^{-3}$ | 133,32 | 1,3332 | 1 |

Tafel 9. Spezifische Wärmekapazität fester Körper

| Chem. Formel | Relative Atom- bzw. Molekülmasse | Spez. Wärmekapazität in kcal/kg K | |
|---|---|---|---|
| | | Meßwert (20 °C) | nach Dulong-Petit |
| Al | 26,98 | 0,214 | 0,221 |
| Be | 9,01 | 0,418 | 0,661 |
| Pb | 207,2 | 0,031 | 0,029 |
| Ca | 40,08 | 0,155 | 0,149 |
| Fe | 55,85 | 0,108 | 0,107 |
| Au | 196,97 | 0,031 | 0,030 |
| K | 39,102 | 0,177 | 0,152 |
| Cu | 63,546 | 0,092 | 0,094 |
| Co | 58,93 | 0,105 | 0,101 |
| Li | 6,94 | 0,818 | 0,859 |
| Mg | 24,30 | 0,243 | 0,245 |
| Mn | 54,938 | 0,116 | 0,109 |
| Na | 22,99 | 0,288 | 0,259 |
| Ni | 58,71 | 0,106 | 0,102 |
| Pt | 195,09 | 0,032 | 0,031 |
| Ag | 107,87 | 0,056 | 0,055 |
| U | 238,03 | 0,028 | 0,025 |
| W | 183,85 | 0,032 | 0,032 |
| Zn | 65,37 | 0,092 | 0,091 |
| Sn | 118,69 | 0,054 | 0,050 |
| NaCl | 58,45 | 0,207 | 0,204 |
| KCl | 74,56 | 0,163 | 0,160 |
| Eis | 18,015 | 0,505 | 0,9926 |
| $NaNO_3$ | 85,00 | 0,259 | 0,351 |
| $KNO_3$ | 101,11 | 0,225 | 0,295 |
| $Na_2CO_3$ | 106,00 | 0,249 | 0,334 |
| CaO | 56,08 | 0,184 | 0,213 |
| $Cu_2O$ | 143,09 | 0,105 | 0,125 |
| CuO | 79,54 | 0,129 | 0,150 |
| $Al_2O_3$ | 101,96 | 0,189 | 0,292 |

Tafel 10. Molare Wärmekapazität ein- und mehratomiger Gase für verschiedene Temperaturen, bezogen auf die Gaskonstante $R = 1{,}986$ kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$

| $T$ in K | Argon | | | Wasserstoff | | | Sauerstoff | | | Kohlendioxid | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_v$ | $C_p$ | $\varkappa$ | $C_v$ | $C_p$ | $\varkappa$ | $C_v$ | $C_p$ | $\varkappa$ | $C_v$ | $C_p$ | $\varkappa$ |
| 40 | | | | 1,508 | 2,568 | 1,700 | | | | | | |
| 100 | | | | 1,714 | 2,721 | 1,587 | 2,506 | 3,511 | 1,401 | | | |
| 150 | | | | 2,050 | 3,053 | 1,489 | 2,506 | 3,511 | 1,401 | | | |
| 200 | 1,503 | 2,515 | 1,674 | 2,280 | 3,281 | 1,439 | 2,506 | 3,511 | 1,401 | | | |
| 250 | 1,501 | 2,508 | 1,671 | 2,406 | 3,407 | 1,416 | 2,512 | 3,519 | 1,401 | 3,219 | 4,262 | 1,324 |
| 300 | 1,500 | 2,504 | 1,670 | 2,469 | 3,469 | 1,405 | 2,641 | 3,545 | 1,395 | 3,490 | 4,512 | 1,293 |
| 350 | 1,500 | 2,503 | 1,669 | | | | 2,572 | 3,573 | 1,390 | 3,742 | 4,756 | 1,271 |
| 400 | 1,500 | 2,502 | 1,668 | 2,510 | 3,509 | 1,398 | 2,622 | 3,624 | 1,382 | 3,973 | 4,983 | 1,254 |
| 500 | 1,500 | 2,501 | 1,668 | 2,518 | 3,518 | 1,397 | 2,738 | 3,740 | 1,366 | 4,368 | 5,372 | 1,230 |
| 600 | 1,500 | 2,501 | 1,667 | 2,53 | 3,53 | 1,39 | 2,859 | 3,860 | 1,350 | 4,690 | 5,694 | 1,214 |
| 800 | 1,500 | 2,501 | 1,667 | 2,56 | 3,56 | 1,39 | 3,057 | 4,057 | 1,327 | 5,186 | 6,186 | 1,193 |
| 1000 | 1,500 | 2,501 | 1,667 | 2,63 | 3,63 | 1,38 | 3,194 | 4,194 | 1,323 | 5,530 | 6,531 | 1,181 |
| 1500 | 1,500 | 2,501 | 1,667 | 2,89 | 3,89 | 1,35 | 3,397 | 4,397 | 1,294 | 6,020 | 7,019 | 1,166 |
| 2000 | 1,500 | 2,501 | 1,667 | 3,12 | 4,12 | 1,32 | 3,543 | 4,543 | 1,282 | | | |
| 2500 | | | | 3,44 | 4,44 | 1,29 | | | | | | |

Tafel 11. Molare Wärmekapazität der Gase bei Zimmertemperatur in kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$

| Gas | $C_v$ | $C_p$ | $\varkappa = C_p/C_v$ |
|---|---|---|---|
| He | 3,01 | 5,00 | 1,66 |
| Ar | 3,03 | 5,00 | 1,65 |
| $H_2$ | 4,87 | 6,86 | 1,41 |
| $O_2$ | 4,99 | 6,99 | 1,40 |
| $N_2$ | 4,96 | 6,96 | 1,40 |
| HCl | 4,96 | 6,96 | 1,40 |
| $CO_2$ | 6,62 | 8,61 | 1,30 |
| $N_2O$ | 7,37 | 9,36 | 1,27 |
| $NH_3$ | 6,38 | 8,36 | 1,31 |
| $C_2H_2$ | 8,04 | 10,13 | 1,26 |
| $CH_4$ | 6,27 | 8,28 | 1,32 |
| $C_2H_6$ | 10,34 | 12,41 | 1,20 |

Tafel 12. Kritische Daten und VAN-DER-WAALSsche Konstanten (bezogen auf ein Kilomol)

Die Konstanten $a$ und $b$ sind so gewählt, daß sie eine optimale Anpassung der VAN-DER-WAALSschen Zustandsgleichung an die gemessenen Isothermen für Zimmertemperatur gewährleisten, wenn $R = N_A k = 8{,}314 \cdot 10^3$ J kmol$^{-1}$ K$^{-1}$ gesetzt wird.

| Gas | $P_k$ in at | $V_k$ in m$^3$kmol$^{-1}$ | $T_k$ in K | $a$ in at m$^6$kmol$^{-2}$ | $b$ in m$^3$ kmol$^{-1}$ | $R/N_A k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| HCl | 86 | 0,060 | 324,6 | 0,922 | 0,020 | 0,469 |
| $H_2$ | 13,2 | 0,065 | 33,2 | 0,194 | 0,022 | 0,813 |
| He | 2,34 | 0,058 | 5,2 | 0,035 | 0,024 | 0,821 |
| $H_2O$ | 225 | 0,055 | 647,3 | 5,65 | 0,031 | 0,602 |
| $O_2$ | 51,4 | 0,075 | 154,3 | 1,40 | 0,032 | 0,768 |
| $N_2$ | 34,8 | 0,090 | 126,0 | 1,39 | 0,039 | 0,782 |
| $CO_2$ | 75 | 0,096 | 304,1 | 3,72 | 0,043 | 0,745 |

Tafel 13. BOYLE-Temperaturen

| He | Kr | Ne | Ar | $N_2$ | $O_2$ | Luft | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 19 | 106 | 134 | 410 | 323 | 423 | 357 | $T_B$ in K |

Tafel 14. Siedepunkt und Verdampfungswärme bei Normaldruck

| Gas | Siedepunkt in K | Verdampfungswärme in kcal kg$^{-1}$ |
|---|---|---|
| $H_2$ | 20,4 | 111 |
| He | 4,3 | 6 |
| $H_2O$ | 373,2 | 539 |
| $O_2$ | 90,2 | 51 |
| HCl | 188,2 | 106 |
| $N_2$ | 77,4 | 47,6 |
| $Cl_2$ | 238,2 | 62 |
| $CO_2$ | 194,7 | 137 |
| Luft | 79,2 | 47 |

Tafel 15. Zustandsgrößen des Wassers und seines gesättigten Dampfes

| Temp. in °C | Druck in at | Spez. Volumen Wasser in $dm^3\,kg^{-1}$ | Spez. Volumen Dampf in $m^3\,kg^{-1}$ | Enthalpie Wasser in $kcal\,kg^{-1}$ | Enthalpie Dampf in $kcal\,kg^{-1}$ | Entropie Wasser in $kcal\,kg^{-1}\,K^{-1}$ | Entropie Dampf in $kcal\,kg^{-1}\,K^{-1}$ | Verdampfungswärme in $kcal\,kg^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,006 | 1,0002 | 206 | 0 | 597 | 0 | 2,19 | 597 |
| 10 | 0,012 | 1,0004 | 106 | 10 | 602 | 0,036 | 2,13 | 592 |
| 20 | 0,024 | 1,0018 | 57,8 | 20 | 606 | 0,071 | 2,07 | 586 |
| 30 | 0,043 | 1,004 | 32,9 | 30 | 610 | 0,104 | 2,02 | 580 |
| 40 | 0,075 | 1,008 | 19,6 | 40 | 615 | 0,137 | 1,97 | 575 |
| 50 | 0,126 | 1,012 | 12,0 | 50 | 619 | 0,168 | 1,93 | 569 |
| 60 | 0,203 | 1,017 | 7,68 | 60 | 623 | 0,198 | 1,89 | 563 |
| 80 | 0,483 | 1,029 | 3,41 | 80 | 631 | 0,257 | 1,82 | 551 |
| 100 | 1,033 | 1,04 | 1,67 | 100 | 639 | 0,312 | 1,76 | 539 |
| 150 | 4,854 | 1,09 | 0,39 | 151 | 655 | 0,439 | 1,63 | 504 |
| 200 | 15,86 | 1,16 | 0,127 | 204 | 667 | 0,556 | 1,54 | 463 |
| 250 | 40,56 | 1,25 | 0,050 | 259 | 669 | 0,667 | 1,45 | 410 |
| 300 | 87,61 | 1,40 | 0,022 | 321 | 656 | 0,777 | 1,36 | 335 |
| 350 | 168,63 | 1,75 | $8{,}8 \cdot 10^{-3}$ | 399 | 612 | 0,902 | 1,24 | 213 |
| 374,2 | 225,5 | 3,14 | $3{,}14 \cdot 10^{-3}$ | 502 | 502 | 1,06 | 1,06 | 0 |

Tafel 16. Gaskinetischer Wirkungsdurchmesser $2r_S$ bei 0 °C und SUTHERLAND-Konstante (Verdoppelungstemperatur) $C$ für verschiedene Gase

| Gas | $2r_S$ in $10^{-10}$ m | $C$ in K |
|---|---|---|
| $H_2$ | 2,75 | 84 |
| Luft | 3,75 | 112 |
| $CO_2$ | 4,65 | 254 |
| He | 2,18 | 80 |
| Ar | 3,40 | 169 |
| Kr | 4,30 | 142 |
| Xe | 4,91 | 252 |
| Ne | 2,60 | 56 |
| $O_2$ | 3,62 | 125 |
| $N_2$ | 3,78 | 105 |

Tafel 17. Diffusionskoeffizienten

| Stoffe | $T$ in K | $D$ in $m^2 s^{-1}$ |
|---|---|---|
| $H_2$ in $H_2$ | 65,1 | $1{,}006 \cdot 10^{-5}$ |
| | 296 | $1{,}647 \cdot 10^{-4}$ |
| H in $H_2$ | 349 | $2{,}26 \cdot 10^{-4}$ |
| | 666 | $5{,}42 \cdot 10^{-4}$ |
| He in He | 276 | $6{,}24 \cdot 10^{-5}$ |
| | 346 | $9{,}02 \cdot 10^{-5}$ |
| $H_2$ in Luft | 300 | $7{,}0 \cdot 10^{-6}$ |
| $D_2$ in Luft | 300 | $5{,}65 \cdot 10^{-5}$ |
| He in Luft | 276 | $6{,}24 \cdot 10^{-5}$ |
| Hg in Luft | 413 | $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ |
| $O_2$ in Luft | 273 | $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ |
| NaCl in Wasser | 283 | $9{,}3 \cdot 10^{-10}$ |
| Zucker in Wasser | 291 | $3{,}7 \cdot 10^{-10}$ |
| Gold in Blei | 440 | $4{,}6 \cdot 10^{-12}$ |
| K in KBr-Kristall | 920 | $5{,}2 \cdot 10^{-8}$ |

Tafel 18. Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$, dynamische Zähigkeit $\eta$ und spezifische Wärmekapazität $c_v$ von Gasen bei 20 °C

| Gas | $\varkappa$ in kcal $m^{-1} h^{-1} K^{-1}$ | $\eta$ in $10^{-5}$ N s $m^{-2}$ | $c_v$ in kcal $kg^{-1} K^{-1}$ | $\varkappa/\eta c_v$ |
|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 0,160 | 0,88 | 2,415 | 2,09 |
| $N_2$ | 0,022 | 1,75 | 0,177 | 1,97 |
| $O_2$ | 0,022 | 2,02 | 0,157 | 1,93 |
| $CO_2$ | 0,014 | 1,47 | 0,150 | 1,77 |
| $CH_4$ | 0,028 | 1,08 | 0,391 | 1,84 |

Tafel 19. Effektive Austrittsarbeit in eV (thermisches Austrittspotential)

| Element | $W_a - W_i$ in eV | Element | $W_a - W_i$ in eV |
|---|---|---|---|
| Ag | 4,5 | Ge | 4,56 |
| Al | 3,74 | Rb | 2,13 |
| Bi | 4,28 | Te | 4,73 |
| Cd | 3,92 | Ti | 4,16 |
| Co | 4,37 | Th | 3,35 |
| Cs | 1,87 | U | 3,72 |
| | | W | 4,50 |

Tafel 20. Kernspin

Für gerade Kernladungszahl $Z$ und gerade Neutronenzahl $N$ ist die Spinquantenzahl $n_s$ gleich Null

| Kern | Z | N | $n_s$ | Kern | Z | N | $n_s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 1 | 0 | 1/2 | Mn | 25 | 30 | 5/2 |
| D | 1 | 1 | 1 | Co | 27 | 32 | 7/2 |
| Li | 3 | 3 | 1 | Cu | 29 | 34 | 3/2 |
| | 3 | 4 | 3/2 | | 29 | 36 | 3/2 |
| N | 7 | 7 | 1 | Zn | 30 | 37 | 5/2 |
| | 7 | 8 | 1/2 | Br | 35 | 44 | 3/2 |
| F | 9 | 10 | 1/2 | | 35 | 46 | 3/2 |
| Na | 11 | 12 | 3/2 | Kr | 36 | 47 | 9/2 |
| Al | 13 | 14 | 5/2 | Ag | 47 | 60 | 1/2 |
| P | 15 | 16 | 1/2 | | 47 | 62 | 1/2 |
| Cl | 17 | 18 | 5/2 | J | 53 | 74 | 5/2 |
| | 17 | 20 | 5/2 | Cs | 55 | 78 | 7/2 |
| K | 19 | 20 | 3/2 | Pt | 78 | 117 | 1/2 |
| | 19 | 22 | 3/2 | Au | 79 | 118 | 3/2 |

Tafel 21. Trägheitsmoment $J$, Kreisfrequenz $\omega_0$ der Grundschwingung, Dissoziationsenergie $\varepsilon_D$ einiger zweiatomiger Moleküle

| Molekül | $J$ in $10^{-47}$ kg m² | $\omega_0$ in $10^{14}$ s⁻¹ | $\varepsilon_D$ in eV |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 0,47 | 8,28 | 4,478 |
| $O_2$ | 19,1 | 2,98 | 5,11 |
| $N_2$ | 13,8 | 4,45 | 7,3 |
| $Cl_2$ | 113 | 1,06 | 2,47 |
| $Br_2$ | 342 | 0,61 | 2,0 |
| $J_2$ | 741 | 0,40 | 1,54 |
| CO | 15,0 | 4,09 | 8,4 |
| NO | 16,3 | 2,86 | 6,5 |
| HCl | 2,60 | 5,63 | 4,43 |
| HF | 4,3 | 7,80 | 6,1 |

Tafel 22. Bindungsenergien

| Molekül | in eV | Molekül | in eV | Molekül | in eV |
|---|---|---|---|---|---|
| HD | 4,513 | HF | 6,1 | $Br_2$ | 2,0 |
| $D_2$ | 4,556 | $J_2$ | 1,542 | HJ | 3,11 |
| CD | 3,52 | NO | 6,49 | AgCl | 3,1 |
| DBr | 3,65 | $N_2$ | 7,3 | AgJ | 2,2 |
| ZnD | 0,87 | $O_2$ | 5,11 | AgH | 2,3 |
| $H_2$ | 4,478 | $Cl_2$ | 2,47 | AgO | 1,4 |
| HBr | 3,78 | OH | 4,40 | CuO | 4,5 |
| HCl | 4,431 | $F_2$ | 2,2 | GeS | 5,0 |

Tafel 23. Chemische Konstanten bei Zimmertemperatur

| Molekül | $j$ | Molekül | $j$ |
|---|---|---|---|
| Ne | +0,40 | $J_2$ | +3,08 |
| Ar | +0,79 | HCl | −0,40 |
| K | +1,11 | HJ | +0,65 |
| Na | +1,85 | NO | +0,52 |
| $H_2$ | −3,69 | CO | −0,075 |
| $N_2$ | −0,15 | $CO_2$ | +0,90 |
| $O_2$ | +0,55 | $H_2O$ | −1,94 |
| $Cl_2$ | +1,65 | $NH_3$ | −1,46 |
| $Br_2$ | +2,57 | $CH_4$ | −1,96 |

Tafel 24. Bildungsenthalpien und Entropien (bezogen auf Wasserstoffionen in Wasser) bei 25 °C und 1 atm

| Stoff | $H$ in $10^3$ kcal kmol$^{-1}$ | $S$ in kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$ | Stoff | $H$ in $10^3$ kcal kmol$^{-1}$ | $S$ in kcal kmol$^{-1}$ K$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $H^+$ (fl.) | 0 | 0 | C (graph.) | 0 | 1,36 |
| H (g.) | 51,7 | 27,4 | Li | 0 | 6,70 |
| $H_2$ | 0 | 31,2 | $F_2$ | 0 | 48,6 |
| $O_2$ | 0 | 49,0 | HF | −64,2 | 41,5 |
| $OH^-$ (fl.) | −55,0 | −2,5 | K | 0 | 15,2 |
| $H_2O$ (g.) | −57,8 | 45,1 | N | 0 | 12,2 |
| $N_2$ | 0 | 45,8 | KJ | −79 | 24,1 |
| N (g.) | 112,5 | 36,6 | $Br_2$ (g.) | 7,65 | 58,6 |
| $NH_3$ | −11,0 | 46,0 | Br (g.) | 26,9 | 41,8 |
| NO | 21,6 | 50,3 | HBr | −7,8 | 47,5 |
| Cl (g.) | 28,9 | 39,5 | J (g.) | 25,6 | 43,2 |
| $Cl_2$ | 0 | 53,3 | $J_2$ (g) | 14,5 | 62,3 |
| HCl | −21,9 | 44,7 | HJ (g.) | 6,1 | 49,4 |
| CO | −26,4 | 47,3 | $J^-$ (fl.) | −13,2 | 25,3 |
| $CO_2$ | −94,0 | 51,1 | | | |

Tafel 25. Ionisierungsspannung von Atomen (in Volt)

| Atom | $A \to A^{1+}$ | $A^{1+} \to A^{2+}$ | $A^{2+} \to A^{3+}$ | $A^{3+} \to A^{4+}$ | $A^{4+} \to A^{5+}$ | $A^{5+} \to A^{6+}$ | $A^{6+} \to A^{7+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 13,54 | | | | | | |
| He | 24,48 | 54,16 | | | | | |
| Li | 5,37 | 75,3 | 121,9 | | | | |
| Be | 9,30 | 18,12 | 153,1 | 216,6 | | | |
| B | 8,28 | 24,99 | 37,70 | 258,0 | 338,5 | | |
| C | 11,24 | 24,28 | 47,55 | 64,1 | 390,1 | 487,4 | |
| N | 14,51 | 29,41 | 47,36 | 77,0 | 93,3 | 549 | 663 |
| O | 13,57 | 34,75 | 54,8 | 77,5 | 113,3 | 137,3 | 735 |
| F | 17,46 | 34,71 | 63,3 | 87,3 | 114,8 | 156,5 | 184,2 |
| Ne | 21,47 | 40,67 | 63,2 | 97,1 | 127,0 | 159,1 | 206,6 |
| Na | 5,07 | 46,65 | 71,3 | 99,0 | 139,1 | 173,9 | 210,5 |
| Ar | 15,68 | 27,64 | 40,94 | 59,7 | 75,7 | 92,1 | 124,1 |
| Al | 5,94 | 18,85 | 28,35 | 119,6 | 154,9 | 192,7 | 245,1 |
| P | 10,43 | 19,75 | 30,08 | 51,1 | 64,6 | 222,8 | 268,3 |
| S | 10,42 | 23,25 | 34,89 | 47,32 | 72,2 | 87,5 | 285,7 |
| Cl | 13,01 | 23,85 | 39,67 | 53,5 | 68,0 | 96,5 | 113,8 |
| K | 4,32 | 31,45 | 46,00 | 61,7 | 83,3 | 101,4 | 119,7 |

Tafel 26. Aktivierungsenergie

| Reaktion | Temperatur in K | Aktivierungsenergie in $10^3$ kcal kmol$^{-1}$ gemessen | reduziert auf $T = 0$ K |
|---|---|---|---|
| $H + H_2 \to H_2 + H$ | 328 | $6,7 \pm 0,3$ | 7,4 |
| | 973 | $5,5 \pm 0,8$ | 7,4 |
| $Cl + H_2 \to HCl + H$ | 285 | $6,1 \pm 1,0$ | 6,7 |
| | 649 | 5,5 | 6,8 |
| $Br + H_2 \to HBr + H$ | 550 | 18,8 | 20,4 |
| | 1035 | 17,3 | 20,4 |
| $J + H_2 \to HJ + H$ | 672 | $33,4 \pm 0,4$ | 34,7 |

Tafel 27. Physikalische Konstanten

| | | |
|---|---|---|
| Elektrische Feldkonstante | $\varepsilon_0$ | $8,8542 \cdot 10^{-12}$ As V$^{-1}$ m$^{-1}$ |
| Magnetische Feldkonstante | $\mu_0$ | $1,257 \cdot 10^{-6}$ Vs A$^{-1}$ m$^{-1}$ |
| BOLTZMANN-Konstante | $k$ | $1,3806 \cdot 10^{-23}$ J K$^{-1}$ |
| Elektr. Elementarquantum | $e$ | $1,602 \cdot 10^{-19}$ As |
| Fallbeschleunigung ($\varphi = 45°$, NN) | $g$ | $9,80665$ ms$^{-2}$ |
| Gaskonstante, allgemeine | $R$ | $8,3143 \cdot 10^{3}$ J kmol$^{-1}$ K$^{-1}$ |
| Lichtgeschwindigkeit | $c$ | $2,99792 \cdot 10^{8}$ ms$^{-1}$ |
| AVOGADROsche Konstante | $N_A$ | $6,0222 \cdot 10^{26}$ kmol$^{-1}$ |
| PLANCKsches Wirkungsquantum | $h$ | $6,6262 \cdot 10^{-34}$ Js |
| | $\hbar = h/2\pi$ | $1,054 \cdot 10^{-34}$ Js |
| Ruhmasse des Elektrons | $\mu_e = m_0$ | $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg |
| — — Neutrons | $\mu_n$ | $1,6748 \cdot 10^{-27}$ kg |
| — — Protons | $\mu_p$ | $1,6725 \cdot 10^{-27}$ kg |

Tafel 28. Ständig verwendete Formelzeichen

| | |
|---|---|
| $a, b$ | VAN-DER-WAALSsche Korrekturglieder |
| $\alpha, \beta$ | Koeffizienten des LENNARD-JONES-Potentials |
| $\alpha$ | Fehler erster Ordnung, Risikowahrscheinlichkeit |
| | LAGRANGEscher Multiplikator |
| $A$ | Aufgenommene Arbeit, Fläche |
| $A_r$ | Relative Atommasse |
| $\beta$ | Fehler zweiter Art |
| | LAGRANGEscher Multiplikator |
| $B$ | Zweiter Virialkoeffizient |
| $\mathfrak{B}$ | Magnetische Induktion bzw. Flußdichte |
| $c$ | Lichtgeschwindigkeit, Schallgeschwindigkeit |
| | Spezifische Wärmekapazität |
| $c_i$ | Relative Konzentration |
| $C$ | SUTHERLAND-Konstante |
| $C, C_v, C_p$ | Molare Wärmekapazität, bei konstantem Volumen, bei konstantem Druck |
| $\chi^2$ | Zufallsgröße der $\chi^2$-Verteilung |
| $D$ | Diffusionskoeffizient, Direktionskraft |
| $E$ | Gesamtenergie, Reaktionsenergie, Elastizitätsmodul |
| $\varepsilon$ | Energie eines Mikroteilchens |
| $\eta$ | Viskosität (dynamische) |
| $f$ | Zahl der Freiheitsgrade eines Masseteilchens, Verteilungsdichte, Dichtefunktion |
| $F$ | Freie Energie |
| $\mathfrak{F}$ | Kraft |
| $g$ | Gewichtsfaktor |
| $G$ | Freie Enthalpie |
| | Grundgesamtheit |
| $\Gamma$ | Phasenvolumen, Transportgröße |
| $\mathfrak{H}, H$ | Magnetische Feldstärke |
| $H$ | Enthalpie |
| $i, I$ | Stromstärke |
| $J$ | Trägheitsmoment |
| $j$ | Stromdichte |
| | Chemische Konstante (dek. Bas.) |
| $k$ | Zahl der Komponenten einer Lösung |
| $k_{ij}, k_n$ | Häufigkeiten von Ereignissen |
| $\vec{k}, \overleftarrow{k}$ | Geschwindigkeitskoeffizienten bei chemischen Reaktionen |
| $\varkappa$ | Wärmeleitfähigkeit, adiabatischer Koeffizient, Kompressibilität |
| | Suszeptibilität |
| $\lambda$ | Wellenlänge |
| | Mittlere Freie Weglänge |
| $l$ | Wegstrecke |
| | Rotationsquantenzahl |
| $\mu$ | Mittelwert einer Grundgesamtheit |
| | Masse eines Mikroteilchens |
| $\mu_c$ | Chemisches Potential |
| $m$ | Masse einer Substanzmenge |
| $M_r$ | Relative Molekülmasse (Molekulargewicht) |
| $\mathfrak{M}$ | Magnetisierung |

| | |
|---|---|
| $n$ | Hauptquantenzahl |
| | Zahl der Kilomol |
| | Zahl gleichartiger Versuche |
| $N$ | Teilchenzahl, Konzentration |
| $\nu$ | Frequenz |
| | Stoßfrequenz |
| $\Psi$, $\psi$ | Wellenfunktion |
| $p$ | Stoßparameter |
| | Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Ereignis $A$ |
| | Impuls eines Mikroteilchens |
| $P$ | Druck, Wahrscheinlichkeit |
| $\mathfrak{P}$ | Magnetische Polarisation |
| $q$ | Lagekoordinate eines Mikroteilchens |
| | Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Ereignis $B$ |
| $Q$ | Wärmemenge |
| $r$ | Zahl der Phasen einer Lösung, Korrelationskoeffizient |
| $2r_S$ | Kinetisch wirksamer Stoßdurchmesser |
| $\varrho$ | Dichte |
| | Verteilungsdichte |
| $s$ | Spin |
| | Zahl der Freiheitsgrade eines Systems |
| | Streuung einer Stichprobe |
| $s_{xy}$ | Kovarianz der Verteilung zweier Zufallsvariabler |
| $S$ | Entropie |
| $\sigma$ | Wirkungsquerschnitt, Fläche |
| | Streuung einer Grundgesamtheit |
| $t$ | Zeitkoordinate |
| | Zufallsgröße der STUDENTschen $t$-Verteilung |
| $T$ | Temperatur |
| $\tau$ | Symmetriefaktor |
| $U$ | Innere Energie |
| $u$ | Geschwindigkeit bewegter Körper und Substanzen |
| $V$ | Volumen |
| $v$ | Geschwindigkeit von Mikroteilchen |
| $w$ | Wahrscheinlichkeit bei physikalischen Prozessen |
| $W$ | Statistisches Gewicht, Energie |
| $\omega$ | Winkelgeschwindigkeit, Kreisfrequenz |
| $x, y, z$ | Variable oder Unbekannte im Cartesischen Koordinatensystem |
| $X, Y$ | Zufallsgrößen |
| $\bar{x}, \bar{y}$ | Mittelwerte von Stichproben |
| $\zeta$ | Zahl der Stöße eines Masseteilchens |
| | Chemische Konstante (nat. Bas.) |
| $z$ | Gesamtzahl der Stöße |
| $Z$ | Zustandssumme, Kernladungszahl |
| | Zahl der Zellen |
| $\mathbf{Z}$ | Große Kanonische Zustandsfunktion |

# Literaturverzeichnis

[1] D'ANS, J., u. E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1966
[2] ARDENNE, M. v.: Tabellen zur angewandten Physik. Bd. 1: Elektronenphysik — Übermikroskopie — Ionenphysik. Bd. 2: Physik u. Technik des Vakuums. Plasmaphysik. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1962 u. 1964
[3] BAUER, H. A.: Grundlagen der Atomphysik. Wien: Springer-Verlag 1951
[4] BLOCHINZEW, D. I.: Grundlagen der Quantenmechanik. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1967
[5] CHINTSCHIN, A. J.: Mathematische Grundlagen der Statistischen Mechanik. BI-Hochschultaschenbücher. Mannheim: Bibliographisches Institut 1964
[6] CREMER, E., u. M. PAHL: Kinetik der Gasreaktionen. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1961
[7] EUCKEN, A.: Lehrbuch der Chemischen Physik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig 1949
[8] FISZ, M.: Wahrscheinlichkeitsrechnung und Mathematische Statistik. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1966
[9] FLÜGGE, S. (Hrsg.): Handbuch der Physik. 54 Bände. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag, seit 1955
[10] FRENKEL, J. I.: Statistische Physik. Berlin: Akademie-Verlag 1957
[11] GRIMSEHL, E.: Lehrbuch der Physik. 4 Bände. Leipzig: BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1967—1969
[12] HAJKO, V.: Physik in Beispielen. Leipzig: VEB Fachbuchverlag 1971
[13] HERTZ, G., u. R. ROMPE (Hrsg.): Einführung in die Plasmaphysik und ihre technische Anwendung. Berlin: Akademie-Verlag 1968
[14] JOOS, G.: Lehrbuch der Theoretischen Physik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig 1964
[15] KUBO, R.: Statistical Mechanics. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1967
[16] LANDAU, L. D., u. E. M. LIFSCHITZ: Lehrbuch der Theoretischen Physik. Bd. III: Quantenmechanik. Bd. V: Statistische Physik. Berlin: Akademie-Verlag 1967 u. 1971
[17] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen. 4 Bände. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag
[18] MACKE, W.: Thermodynamik und Statistik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig 1967
[19] MÜNSTER, A.: Chemische Thermodynamik. Berlin: Akademie-Verlag 1969
[20] MÜNSTER, A.: Statistische Thermodynamik. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1956



[21] Pohl, R. W.: Einführung in die Physik. Bd. 1: Mechanik, Akustik, Wärmelehre. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1962

[22] Smirnow, N. W., u. J. W. Dunin-Barkowski: Mathematische Statistik in der Technik. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1963

[23] Sommerfeld, A.: Vorlesungen über Theoretische Physik. Bd. V: Thermodynamik und Statistik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig 1965

[24] Storm, R.: Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik und Statistische Qualitätskontrolle. Leipzig: VEB Fachbuchverlag 1972

[25] Weber, E.: Grundriß der biologischen Statistik. Jena: VEB Gustav Fischer Verlag 1967

# Sachwortverzeichnis

Welche Druckschwankungen treten in einem evakuierten Gefäß auf? — Wie groß ist der Kondensationsanteil bei der Entspannung eines Gases? — Welche Temperatur hat ein rotglühender Körper, welche Strahlung sendet er auf eine entfernte Fläche? — Wie verhält sich die Materie am absoluten Nullpunkt? — Wie berechnet man die bei einer chemischen Reaktion freiwerdende Energie, wie wird der Reaktionsablauf gesteuert, wie entsteht eine Kettenreaktion?

Diese Fragen beziehen sich auf Prozesse, an denen physikalische Teilchen — Moleküle, Atome, Elektronen, Photonen u. a. — in sehr großer Anzahl teilnehmen. Antworten darauf lassen sich nur durch statistische Methoden finden.

Kenntnisse der statistischen Physik sind für jeden Wissenschaftler und Ingenieur unerläßlich, der sich mit chemischer Thermodynamik, Wärmetechnik, Reaktortechnik, Plasmaphysik, Festkörper- und Materialforschung oder auch Biophysik oder Informationstheorie beschäftigt.

Die Schwierigkeiten bei der Einführung in die Statistik und bei der Anwendung statistischer Arbeitsmethoden lassen sich am einfachsten durch anschauliche Beispiele überwinden. Sie sind in diesem Buch systematisch zusammengestellt und so aufgebaut, wie sie dem Leser in ähnlicher Form in der Praxis begegnen können.

Jeder der 22 Abschnitte des Werkes gliedert sich in einen kurzgefaßten Lehrtext, die Lösung der ausgewählten Probleme und eine große Zahl von Aufgaben mit Angabe der Ergebnisse. Die Lösung jedes Problems enthält neben der numerischen Rechnung eine ausführliche Ableitung der physikalischen Theorie.

Das Buch wendet sich an Studierende und Ingenieure physikalisch- und chemisch-technischer Fachrichtungen sowie an Lehrer der Mathematik und Naturwissenschaften.

VEB FACHBUCHVERLAG LEIPZIG